ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 10 FÉVRIER 1947.

PRÉSIDENCE DE M. Louis BLARINGHEM.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **David Keilin** est élu Correspondant pour la Section d'Anatomie et Zoologie, en remplacement de M. *Eugène Bataillon*, élu Membre non résidant.

COMMISSIONS.

Par la majorité des suffrages, MM. **Émile Borel**, **Aimé Cotton**, **Jean Becquerel**, pour la Division des Sciences Mathématiques; **Maurice Caullery**, **Maurice Javillier**, **Albert Demolon** pour la Division des Sciences Physiques, sont élus Membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de candidats pour chacune des deux places d'Associés étrangers vacantes par la mort de Sir *William Bragg* et M. *Pieter Zeeman*.

CORRESPONDANCE.

M. **Gustave Choquet** adresse des remercîments à l'Académie pour la distinction accordée à ses travaux.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° L.-J. Laporte. *Ce qu'il faut savoir du monde microscopique. Méthodes de récolte, d'examen et de préparation. Éléments de microphotographie.*

2° *Fredrik Mallet och Daniel Melanderhjelm, twa Uppsala-astronomer*, av N. V. E. Nordenmark.

3° *The First Hundred Years of the Smithsonian Institution.* 1846-1946.

4° Société industrielle de Mulhouse. *Bi-centenaire de l'impression sur étoffe en Alsace.* 1746-1946.

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur la notion de limite projective de groupes topologiques.* Note [1] de M. **Jean Braconnier**, présentée par M. Élie Cartan.

1. Soient I un ensemble *ordonné* (par la relation $\prec$) *filtrant* (*à gauche*) [2] et $(G_\alpha)_{\alpha\in I}$ une famille de groupes topologiques vérifiant les conditions suivantes :

(L_I). *Si* $\alpha\in I$, $\beta\in I$ *et* $\alpha\prec\beta$, *il existe une représentation continue* $f_{\beta\alpha}$ *d'un sous-groupe ouvert* $H_{\alpha\beta}$ *de* G_α *dans* G_β.

(L_{II}). *Si* $\alpha\in I$, $\beta\in I$, $\gamma\in I$ *et* $\alpha\prec\beta\prec\gamma$, *on a* $H_{\alpha\gamma}\subset H_{\alpha\beta}$, $\overset{-1}{f}_{\alpha\beta}(H_{\beta\gamma})=H_{\alpha\gamma}$ *et* $f_{\gamma\alpha}=f_{\gamma\beta}\cdot f_{\beta\alpha}$.

Dans le groupe produit $\prod_{\alpha\in I} G_\alpha$, soit A (resp. B) l'ensemble des $(x_\alpha)_{\alpha\in I}$ tels qu'il existe $\alpha\in I$ tel que $x_{\alpha'}\in H_{\alpha'\alpha}$ (resp. $x_{\alpha'}$ soit l'élément neutre $e_{\alpha'}$ de $G_{\alpha'}$), si $\alpha'\prec\alpha$, et $f_{\alpha'\alpha''}(x_{\alpha''})=x_{\alpha'}$, si $\alpha''\prec\alpha'$. A est un sous-groupe de $\prod_{\alpha\in I} G_\alpha$ et B un sous-groupe *distingué* de A. Soit U_α un voisinage de e_α dans G_α et $V(U_\alpha)$ l'ensemble des $(x_\alpha)_{\alpha\in I}\in A$ tels qu'il existe $\alpha'\prec\alpha$ tel que $x_{\alpha''}\in H_{\alpha''\alpha}$ et $f_{\alpha\alpha''}(x_{\alpha''})\in U_\alpha$, si $\alpha''\prec\alpha'$. Lorsque U_α décrit un système fondamental de voisinages de e_α dans G_α et α décrit I, $V(U_\alpha)$ décrit un système fondamental de voisinages de l'élément neutre dans une topologie *compatible* avec la structure du groupe A. On dit que le *groupe topologique quotient* $A/B=G$ est *limite de la famille de groupes* $(G_\alpha)_{\alpha\in I}$ (*par rapport aux* $H_{\alpha\beta}$ *et aux* $f_{\beta\alpha}$) [3]. Si I′ est un sous-ensemble *fondamental* [4] de I, et si G′ est limite de la famille $(G_\alpha)_{\alpha\in I'}$ [par rapport aux $H_{\alpha\beta}$ et aux $f_{\beta\alpha}$ ($\alpha\in I'$, $\beta\in I'$)], G et G′ sont *isomorphes*. Si, pour tout $\alpha\in I$, G_α est *séparé* (resp. *complet*), G est *séparé* (resp. *complet*).

Soient $(G_\iota)_{\iota\in K}$ une famille de groupes topologiques, H_ι un sous-groupe *ouvert* de G_ι. Soit G′ le sous-groupe de $\prod_{\iota\in K} G_\iota$, formé par les $(x_\iota)_{\iota\in K}$ tels que $x_\iota\in H_\iota$ pour tout indice $\iota\in K$, excepté un nombre *fini*. Tout système fondamental de voisinages de l'élément neutre dans le groupe topologique produit $\prod_{\iota\in K} H_\iota$ est un système fondamental de voisinages de l'élément neutre dans une topologie *compatible* avec la structure de groupe de G′; le

---

(1) Séance du 27 janvier 1947.

(2) Nous utilisons les notations et la terminologie de N. Bourbaki, *Éléments de Mathématique* (*Actualités scientifiques et industrielles*, nos 848 et 916).

(3) Si $H_{\alpha\beta}=G_\alpha$ pour tous $\alpha\in I$ et $\beta\in I$ tels que $\alpha\prec\beta$, (G_α) est un *inverse homomorphism system*, au sens de N. E. Steenrod, *Universal Homology Groups* (*American Journal of Mathematics*, 58, 1936, p. 664), et G est *limite* de cet *inverse homomorphism system*.

(4) I′ est un sous-ensemble *fondamental* de I si, pour tout $\beta\in I'$, il existe $\alpha\in I$ tel que $\alpha\prec\beta$.

groupe topologique G' ainsi défini est appelé le *produit direct local des* G_ι (*relativement aux* H_ι) (5). L'ensemble $\mathfrak{F}(K)$ des parties *finies* de K, ordonné par la relation $\supset$, est *filtrant* (*à gauche*). Si $J \in \mathfrak{F}(K)$, soit $G_J = \prod_{\iota \in J} G_L$. Si $J \supset J'$, $H_{JJ'} = \prod_{\iota \in J'} G_\iota \times \prod_{\iota \in J \cap \complement J'} H_\iota$ est un sous-groupe ouvert de G_J et $(x_\iota)_{\iota \in J} \succ (x_\iota)_{\iota \in J'}$ est un homomorphisme $f_{J'J}$ de $H_{JJ'}$ sur $G_{J'}$. Les G_J, $H_{JJ'}$ et $f_{J'J}$ vérifient les conditions (L_I) et (L_{II}) et G' est *limite de la famille* $(G_J)_{J \in \mathfrak{F}(K)}$ (*par rapport aux* $H_{JJ'}$ *et aux* $f_{J'J}$).

2. Supposons que la famille $(G_\alpha)_{\alpha \in I}$ vérifie en outre les conditions suivantes :

(L_{III}). *Si* $\alpha \prec \beta \prec \gamma$, $f_{\beta\alpha}$ *est un homomorphisme de* $H_{\alpha\beta}$ *sur* G_β *et* $f_{\beta\alpha}(H_{\alpha\gamma}) = H_{\beta\gamma}$;

(L_{IV}). *Il existe* $\alpha_0 \in I$ *tel que* $\overset{-1}{f}_{\alpha_0\alpha}(e_{\alpha_0})$ *soit compact, si* $\alpha \prec \alpha_0$.

On dit alors que le groupe G, défini précédemment, est *limite projective de la famille de groupes* $(G_\alpha)_{\alpha \in I}$ (*par rapport aux* $H_{\alpha\beta}$ *et aux* $f_{\beta\alpha}$). G est aussi *limite projective* de la famille $(G_\alpha)_{\alpha \prec \alpha_0}$. Pour que G soit compact (resp. discret), il faut et il suffit qu'il existe $\beta \in I$ tel que, si $\alpha \prec \beta$, G_α soit compact (resp. discret) et que $H_{\alpha\beta} = G_\alpha$ $\left[\text{resp. } \overset{-1}{f}_{\beta\alpha}(e_\beta) = e_\alpha\right]$ (6). Pour que G soit *localement compact*, il faut et il suffit qu'il existe $\beta \in I$ tel que G_α soit *localement compact*, si $\alpha \prec \beta$.

Soit G un groupe *abélien localement compact*, limite projective d'une famille $(G_\alpha)_{\alpha \in I}$ de groupes abéliens localement compacts [par rapport à des sous-groupes $H_{\alpha\beta}$ et des $f_{\beta\alpha}$ tels que $\overset{-1}{f}_{\alpha\beta}(e_\beta)$ soit *compact*, pour tous $\alpha \in I$, $\beta \in I$, $\alpha \prec \beta$], $\hat{G}$ (resp. $\hat{G}_\alpha$) le *dual* de G (resp. G_α). $\hat{G}$ est limite projective de la famille de groupes $(\hat{G}_\alpha)_{\alpha \in I}$ [par rapport aux sous-groupes *conjugués* des $\overset{-1}{f}_{\alpha\beta}(e_\beta)$ et aux homomorphismes *contragrédients* des $f_{\beta\alpha}$ (7)].

Tout groupe *abélien localement compact* est limite projective d'une famille de groupes de la forme $\mathbf{R}^n \times \mathbf{T}^m \times F$. F étant un groupe abélien *discret* à un nombre *fini* de générateurs (8). La réciproque est évidente. Tout groupe *localement compact, totalement discontinu*, dont les *deux* structures uniformes sont *identiques*, est limite projective de groupes *discrets* à un nombre *fini* de

(5) Cf. J. Braconnier et J. Dieudonné, *Comptes rendus*, 218, 1944, pp. 577-579.

(6) Dans ce dernier cas, $(G_\alpha)_{\alpha \prec \beta}$ est un *direct homomorphism system*, au sens de N. E. Steenrod, *op. cit.*, p. 669), (par rapport aux *isomorphismes* $\overset{-1}{f}_{\beta\alpha}$), et G est *limite* de ce *direct homomorphism system*.

(7) Si f est un *homomorphisme* d'un sous-groupe *fermé* H d'un groupe abélien localement compact G sur un groupe G' et si $\overset{-1}{f}(e') = K$, le *dual* de l'isomorphisme $xK \to f(x)$ de H/K sur G' est un *isomorphisme* φ du dual $\hat{G}'$ de G' sur K^*/H^* (H^* et K^* étant respectivement les *conjugués* de H et K dans le dual de G); si $\hat{x} \in K^*$, $\hat{x} \to \overset{-1}{\varphi}(\hat{x}H^*)$ est un *homomorphisme* $\hat{f}$ de K^* sur $\hat{G}'$, qu'on appelle le *contragrédient* de f. Cf. A. Weil, *L'intégration dans les groupes topologiques*, § 28 (*Act. scient. et ind.*, n° 869).

(8) Cf. A. Weil, *op. cit.*, § 26.

générateurs. Il serait intéressant d'étudier les groupes localement compacts qui sont limites projectives de familles de groupes $(G_\alpha)_{\alpha \in I}$, G_α étant un *groupe de Lie* dont la *composante connexe* de l'élément neutre est un sous-groupe *ouvert* G'_α, isomorphe à un *groupe de Lie semi-compact* et tel que G_α/G'_α ait un nombre *fini* de générateurs (9).

ESPACES ABSTRAITS. — *Espaces à écart généralisé régulier.* Note (1) de M. **Jean Colmez.**

Généralisant une notion récemment introduite par M. Fréchet (2), nous dirons qu'un ensemble partiellement ordonné $\mathcal{E}$ est une échelle généralisée si $\mathcal{E}$ a un premier élément $\emptyset$ et si $\mathcal{E} - \emptyset$ n'a pas de premier élément et est filtrant à gauche (3).

E étant un ensemble, $\rho(x, y)$ fonction définie sur $E \times E$ prenant ses valeurs dans $\mathcal{E}$ est dit écart régulier généralisé au 1er [2e type] si elle vérifie :

1° $\rho(x, y) = \emptyset$ si et seulement si $x = y$; 2° $\rho(x, y) = \rho(y, x)$; 3° étant donné $\xi \in \mathcal{E}$, il existe $\xi' = \varphi(\xi)$ tel que $\rho(x, y) \leq \xi'$ et $\rho(y, z) \leq \xi'$ $[\rho(x, y) \underline{\succ}/\!\!\geq \xi', \rho(y, z) \underline{\succ}/\!\!\geq \xi']$ entraîne $\rho(x, z) \leq \xi$ $[\rho(x, z) \underline{\succ}/\!\!\geq \xi]$.

$V_\xi(a)$ désignant l'ensemble des x tels que $\rho(a, x) \leq \xi$ $[\rho(a, x) \underline{\succ}/\!\!\geq \xi']$, E sera dit espace à écart généralisé du 1er [2e type] si la fonction ρ précédente est telle que les $V_\xi(a)$ pour $\xi \neq \emptyset$ constitue un système de voisinage de a pour chaque $a \in E$.

Théorème. — *Tout espace qu'on peut munir d'un écart régulier généralisé du deuxième type, est un espace complètement régulier et réciproquement. Un espace qu'on peut munir d'un écart régulier du premier type est un espace complètement régulier possédant une structure uniforme* (4) *ayant une base* $\mathcal{B}$ *telle que l'intersection des éléments de* $\mathcal{B}$ *contenant un couple* (x, y), $x \neq y$, *de* $E \times E$, *contient un élément de* $\mathcal{B}$, *et réciproquement.*

Lemme. — *Si* $\mathcal{E} - \emptyset$ *possède un ensemble ordonné cofinal* (5), *tout espace à écart généralisé avec l'échelle* $\mathcal{E}$ *possède un écart au sens de M. Fréchet.* D'où : La condition nécessaire et suffisante pour qu'un espace du premier type soit un espace à écart est qu'il existe une suite monotone de points distincts deux à deux convergent vers un point a de E (6). Si un espace à écart généralisé du

---

(9) Cf. A. Weil, *op. cit.*, § 32.

(1) Séance du 3 février 1947.

(2) *Portugaliæ Mathematica*, 5, p. 121.

(3) C'est-à-dire si ξ et $\xi' \in \mathcal{E} - \emptyset$, il existe $\xi'' \in \mathcal{E} - \emptyset$ avec $\xi'' \prec \xi'$ et ξ.

(4) Voir Bourbaki, *Éléments de Mathématiques*, III, Chap. ii.

(5) Dans un ensemble partiellement ordonné, $\mathcal{E}$, l'on dit que deux sous-ensembles $\mathcal{E}'$, $\mathcal{E}''$ sont cofinaux [coïnitiaux], si pour tout a de $\mathcal{E}'$, il existe b de $\mathcal{E}''$ avec $\succ a [b \prec a]$ et pour tout b de $\mathcal{E}''$, il existe a de $\mathcal{E}'$ avec $a \succ b [a \prec b]$.

(6) C'est-à-dire une suite de points a_μ, $\mu \in$ ensemble ordonné telle qu'étant donné le voisinage $V(a)$ de a, il existe μ_0 tel que $\mu \geq \mu_0$ entraîne $\alpha_u \in V(a)$.

premier type possède un ensemble dénombrable ayant au moins un point d'accumulation, il est métrisable.

Il en résulte que les espaces de Hausdorf compacts non métriques sont des espaces complètement réguliers qui ne peuvent être munis d'un écart généralisé régulier du premier type.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Mouvement d'un fluide visqueux entre sphères concentriques*. Note [1] de M. **Fernand Charron**, présentée par M. Henri Villat.

Poursuivant nos recherches sur ce problème [2], nous avons utilisé dans un intervalle de vitesses du même ordre de grandeur, des liquides beaucoup moins visqueux que les précédents. Ce sont des mélanges d'huile de vaseline et de pétrole dont la viscosité est voisine de 0,2 C.G.S. Les phénomènes observés sont profondément différents.

Les trajectoires ne sont plus des circonférences parallèles à l'équateur, mais des courbes gauches qui se détachent vers le haut et vers le bas, tangentiellement au plan équatorial. Phénomène curieux, ce plan équatorial semble être infranchissable pour toute particule liquide. Un globule coloré, de même densité que le milieu ambiant, décrit une trajectoire compliquée, mais reste indéfiniment dans l'hémisphère supérieur ou dans l'hémisphère inférieur, suivant sa position initiale, sans passer jamais de l'un dans l'autre.

Enfin, les couples mesurés ne sont plus proportionnels aux vitesses angulaires. Ainsi, pour des vitesses successivement égales à 22,6, 34, 46, 54, 64 t/mn, les couples mesurés furent trouvés égaux à 303,8, 535, 810, 1027, 1302 dynes-centimètre. A mesure que la vitesse croît, le couple mesuré s'écarte du couple calculé. L'erreur par excès du couple mesuré sur le couple calculé atteint successivement 7, 25, 40, 55 et 60 %.

Il est probable que l'omission des forces d'inertie dans les équations du mouvement est responsable du désaccord. Sans attendre l'intégration des équations complètes, probablement très pénible, on peut se rendre compte schématiquement, de la manière suivante, que l'intervention de la force centrifuge s'oppose au mouvement simple par circonférences parallèles.

En effet, dans cette solution simplifiée, la vitesse angulaire ω ne dépend que de la distance R au centre commun des deux sphères. Elle a pour valeur

$$\omega = \omega_1\left(\frac{A}{R^3} - B\right),$$

ω_1 est la vitesse angulaire de la sphère mobile, A et B sont des constantes d'intégration, fonctions des rayons des deux sphères.

---

(1) Séance du 3 février 1947.

(2) *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 1098.

Appelons ρ la densité du liquide; r la distance d'une particule à l'axe de rotation Oz, et z sa hauteur au-dessus du plan équatorial. La rotation crée un champ de force centrifuge; la force de volume correspondante est

$$\rho\omega^2 r = \rho\omega_1^2\left[\frac{A}{(r^2+z^2)^{\frac{3}{2}}} - B\right]^2 r.$$

Elle dépend de z. Il en résultera, dans la répartition de la pression un terme proportionnel à ω_1^2 et dépendant aussi de z. Donc il existe, indépendamment de la pesanteur, un gradient de pression dp/dz. Ce gradient contient ω_1^2 en facteur, il s'oppose au mouvement plan suivant des circonférences parallèles à l'équateur dès que ω_1 prend une valeur notable, qui rend l'effet de ce gradient de pression dp/dz, sur un élément du fluide, comparable aux forces de viscosité.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur le calcul des débits dans les écoulements permanents à la Poiseuille.* Note [1] de M. **Oleg Yadoff**, présentée par M. Henri Villat.

En adoptant les notations déjà utilisées [2], examinons la section droite D de forme rectangulaire de dimensions $-d \leq x \leq d$, $-\delta \leq y \leq \delta$ et dont le contour sera noté C. La répartition $u(x, y)$ des vitesses de l'écoulement dans D est donnée par l'expression

$$u = -\frac{a}{4\mu}[V - (x^2 + y^2)],$$

dans laquelle V est une nouvelle inconnue correspondant à la solution de $\Delta V = 0$, et prenant sur le contour C les mêmes valeurs que $x^2 + y^2$. Ceci étant posé, le but de notre Note consiste à compléter les développements de M. J. Kravtchenko en explicitant la fonction V dans la section D, et à rechercher, à titre de vérification, par voie de passage à la limite, la loi des vitesses dans le cas de l'écoulement entre deux plans indéfinis parallèles; nous calculons par la suite le débit du liquide Q, lorsque $d = \delta$.

I. Posons : $z = x + iy$, $\zeta = \xi + i\eta$, en représentant conformément D sur $|\zeta| \leq 1$ au moyen de $z|\zeta| = 2K\int_0^\zeta \frac{d\zeta}{\sqrt{\zeta^4 - 2\zeta^2\cos 2\alpha + 1}}$ qui conserve les origines et la symétrie par rapport aux axes.

Les paramètres réels $\alpha\,(0 \leq \alpha \leq \pi/2)$ et $K\,(K > 0)$ sont reliés aux quantités d et δ, *données*, par les relations :

$$\delta\int_\alpha^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\theta}{\sqrt{\cos^2\alpha - \cos^2\theta}} = d\int_0^\alpha \frac{d\theta}{\sqrt{\cos^2\theta - \cos^2\alpha}}; \qquad \delta = 2K\int_0^\alpha \frac{d\theta}{\sqrt{\cos^2\theta - \cos^2\alpha}}.$$

---

(1) Séance du 3 février 1947.

(2) *Comptes rendus*, **223**, 1946, pp. 192-193.

Les intégrales définies dans l'intervalle $(0, \alpha)$ et $(\alpha, \pi/2)$ sont classiques dans la théorie des fonctions elliptiques; les tables permettent donc de construire la courbe $\alpha = \varphi(\delta/d)$ sur laquelle nous reviendrons ultérieurement. Le cas du carré correspond à $\alpha = \pi/4$.

En appliquant la formule de Schwarz-Villat, V_1 désignant la fonction harmonique conjuguée de V, nulle pour $\rho = 0$, on obtient

$$(a) \qquad V + iV_1 = \frac{4}{\pi}\left[\frac{J_0}{2} + \sum J_n \zeta^{2n}\right];$$

les coefficients J_n sont ici de la forme $z(\zeta)$:

$$(a') \qquad J_n = \frac{K^2}{2n}[F_n(\pi) + F_n(0) - 2F_n(2\alpha)] \qquad \text{avec} \quad n \neq 0.$$

La fonction $F_n(\varphi)$ est une primitive du polynome $R_{n-1}(\cos\varphi)$, de degré $n-1$ en $\cos\varphi$, défini pour $\varphi > \alpha$, par exemple, par

$$(a'') \qquad \frac{1}{\sqrt{\cos 2\alpha - \cos\varphi}} \int_{2\alpha}^{\varphi} \frac{\sin n\varphi \, d\varphi}{\sqrt{\cos 2\alpha - \cos\varphi}} = R_{n-1}(\cos\varphi).$$

Nous avons formé le tableau des coefficients des $R_{n-1}(\cos\varphi)$.

Dans le cas du carré (a), (a'), (a'') se simplifient; les J_{2n+1} sont nuls; les $J_{2n} = (-1)^n(2d^2/\pi b^2 n) I_n$; les I_n s'expriment au moyen de la formule $\sum_{p=n=1}^{p=0} U_n(p)$, donnée dans notre Note précitée.

Le cas limite $d = \infty$, δ restant fini, s'obtient en faisant $\alpha \to 0$; les fonctions $z(\zeta)$ et J_n se réduisent alors respectivement à :

$$z = 2k \log\frac{1+\zeta}{1-\zeta} \qquad \text{et} \qquad J_n = \frac{\pi K^2}{n} \sum_{1}^{n} \frac{1}{2n-1}.$$

Au cercle $|\zeta| \leq 1$ correspond alors la bande infinie $|y| \leq (\pi/2)K$; on montre aisément que V se réduit à $x^2 - y^2 + 2\delta^2$, d'où $u = -(a/2\mu)(\delta^2 - y^2)$, ce qui est le résultat classique.

II. Le calcul du débit du liquide Q à travers le tube, dans le cas où $\delta = d$, s'effectue, en posant $\zeta = \rho e^{i\theta}$ et en faisant dans les expressions (a) et $z(\zeta)$, $\alpha = (\pi/4)$:

$$Q = \frac{2}{3}\frac{a}{\mu} d^4 - \frac{a}{4\mu} Q_1,$$

avec

$$Q_1 = \frac{16K^2}{\pi}\left[\frac{J_0}{2}\iint_{|\zeta| \leq 1} \frac{\rho \, d\rho \, d\theta}{\sqrt{\rho^8 + 2\rho^4\cos 4\theta + 1}} + \sum_{1}^{\infty} J_n \iint_{|\zeta| \leq 1} \frac{\rho^{2n+1}\cos 2n\theta \, d\rho \, d\theta}{\sqrt{\rho^8 + 2\rho^4\cos 4\theta + 1}}\right].$$

L'expression $(\rho^8 + 2\rho^4\cos^4\theta + 1)^{-1/2}$ se développe en série entière en ρ^4 dont les coefficients sont des polynomes de Legendre. On peut alors effectuer le calcul approché de l'expression entre les crochets de Q_1 qui diffère de $7K^2$ de $K^2/70$ au plus.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur l'indépendance stochastique des observables.* Note (1) de MM. **Edmond Arnous** et **Serge Colombo.**

Dans une Note antérieure (2) l'un d'entre nous a montré : 1° que l'existence d'une liaison stochastique (3) entre deux observables dépendait essentiellement de l'état Ψ du système mécanique : deux observables indépendantes pour un certain état ne le sont pas nécessairement pour un autre état; 2° que deux observables, représentées par les opérateurs A et B self-adjoints, bornés et permutables, étaient stochastiquement indépendantes, si la multiplicité définie par les itérés Ψ, $A\Psi$, $A^2\Psi$, ... de A coupait *à angle droit*, le long de Ψ, la multiplicité définie par les itérés Ψ, $B\Psi$, $B^2\Psi$, ... de B.

Étant donné le rôle que la notion d'indépendance stochastique est susceptible de jouer en statistique quantique, nous voudrions étendre le résultat précédent aux opérateurs non bornés. Cela, d'ailleurs, ne fait pas grande difficulté. La méthode est la même : on forme la fonction caractéristique de la loi de probabilité conjuguée de A et B et l'on écrit qu'elle est égale au produit des fonctions caractéristiques des lois de A et de B :

$$K(s, t) = K(s, 0)\,K(0, t). \tag{1}$$

Désignons par $U_{\vec{r}} = U_{s,t}$ la famille unitaire attachée à l'observable (A, B) (4). $U_{s,0}$ représente alors l'observable A et $U_{0,t}$ l'observable B. Les opérateurs self-adjoints A et B sont les transformations infinitésimales des familles $U_{s,0}$ et $U_{0,t}$.

Comme l'a fait remarquer M. Louis de Broglie dans une Note récente (5), les probabilistes ne se soucient pas de savoir s'il existe réellement une épreuve au cours de laquelle les observables A et B peuvent être mesurées simultanément. Les physiciens, au contraire, doivent s'en préoccuper. Dans le formalisme précédent l'existence d'une telle épreuve est assurée, dès que les opérateurs de la famille $U_{\vec{r}}$ forment un groupe

$$U_{\vec{r}_1+\vec{r}_2} = U_{\vec{r}_1} . U_{\vec{r}_2}.$$

(1) Séance du 3 février 1947.

(2) *Comptes rendus*, **219**, 1944, p. 389.

(3) Liaison au sens du calcul des probabilités.

(4) Au lieu de $U_{\vec{r}}$, nous avions écrit, dans la Note précédente, $\exp. i(uA + vB)$. Cette notation n'a plus d'intérêt ici, puisque l'exponentielle ne peut être développée en série que si A et B sont bornés.

(5) *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 874.

En effet, si $\vec{r}_1$ est le vecteur de composantes s et o et $\vec{r}_2$ le vecteur de composantes o et t, nous pouvons écrire

$$U_{\vec{r}_1+\vec{r}_2} = U_{\vec{r}_1} . U_{\vec{r}_2} = U_{s,o} U_{o,t} = U_{o,t} U_{s,o},$$

et cette dernière égalité est l'expression rigoureuse de la permutabilité de A et B.

Ceci dit, nous pouvons aborder la démonstration de notre théorème. Écrivons la fonction caractéristique de la loi conjuguée de A et B

$$K(s, t) = (\Psi, U_{\vec{r}} \Psi) = (U_{-s,o}\Psi, U_{o,t}\Psi).$$

L'équation (1) s'écrit alors

$$(2) \qquad (U_{-s,o}\Psi, U_{o,t}\Psi) = (U_{-s,o}\Psi, \Psi)(\Psi, U_{o,t}\Psi).$$

Désignons par P le projecteur sur le sous-espace orthogonal à Ψ

$$U_{s,o}\Psi = (\Psi, U_{s,o}\Psi)\Psi + PU_{s,o}\Psi,$$
$$U_{o,t}\Psi = (\Psi, U_{o,t}\Psi)\Psi + PU_{o,t}\Psi.$$

L'équation (2) se réduit maintenant à

$$(PU_{-s,o}\Psi, PU_{o,t}\Psi) = 0.$$

C'est le résultat cherché. Il s'énonce ainsi : Appelons $\mathcal{I}_A(\Psi)$ et $\mathcal{I}_B(\Psi)$ les multiplicités définies par $U_{s,o}\Psi$ et $U_{o,t}\Psi$ lorsque s et t varient. *Pour que* A *et* B *soient stochastiquement indépendants, il faut et il suffit que* $\mathcal{I}_A(\Psi)$ *et* $\mathcal{I}_B(\Psi)$ *se coupent* à angle droit *le long de* Ψ.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur les émissions radioélectriques du Soleil.* I.

Note (¹) de M. **Jan V. Garwick**, présentée par M. Charles Maurain.

1. Entre les hypothèses faites jusqu'ici pour expliquer les émissions radioélectriques du Soleil, celle qui est fondée sur l'enroulement des électrons autour des lignes de force d'un champ magnétique semble à présent la plus probable. Dans cette Note je veux développer quelques conséquences de cette hypothèse.

2. Examinons une couche à une profondeur x dans une tache solaire où règne un champ magnétique H perpendiculaire à la surface du Soleil.

Les électrons tournent autour des lignes de force avec une pulsation $\omega = eH/mc$ (e et m étant la charge et la masse de l'électron, c la vitesse de la lumière et H l'intensité du champ magnétique). L'intensité du rayonnement est donc proportionnelle à $\omega^4 a^2$, où a est le rayon de la spirale décrite par un électron. La composante V de la vitesse de l'électron normale au champ magnétique est égale à ωa. Par suite, l'intensité du rayonnement est proportionnelle à $\omega^2 V^2$.

(¹) Séance du 23 décembre 1946.

En moyenne V^2 est seulement fonction de la température que nous supposons constante.

Si l'épaisseur de la couche, que nous considérons, est dx, l'intensité rayonnée est proportionnelle à

$$\omega^2\, dx = \frac{e^2}{m^2 c^2} H^2\, dx = \frac{e^2}{m^2 c^2} \frac{H^2}{\frac{dH}{dx}} dH \propto \frac{H^2}{\frac{dH}{dx}} d\nu,$$

où ν est la fréquence [2].

L'intensité observée peut s'exprimer en fonction de ν ou bien de H, soit F(H). On a alors $A[H^2/(dH/dx)] = F(H)$, où A est une constante quand la température, le nombre d'électrons par centimètre cube et la section de la tache ne varient pas avec x.

Cette équation peut s'écrire

$$A\,x = \int \frac{F(H)}{H^2} dH + \text{const.}$$

De cette équation on peut tirer x comme fonction de H; seulement on ne connaît ni l'origine ni l'échelle des x. Utilisant les observations d'Appleton [3] qui sont données par la courbe (*fig.* 1) (les observations sont indiquées par des carrés), on trouve la relation entre H et x représentée par la figure 2.

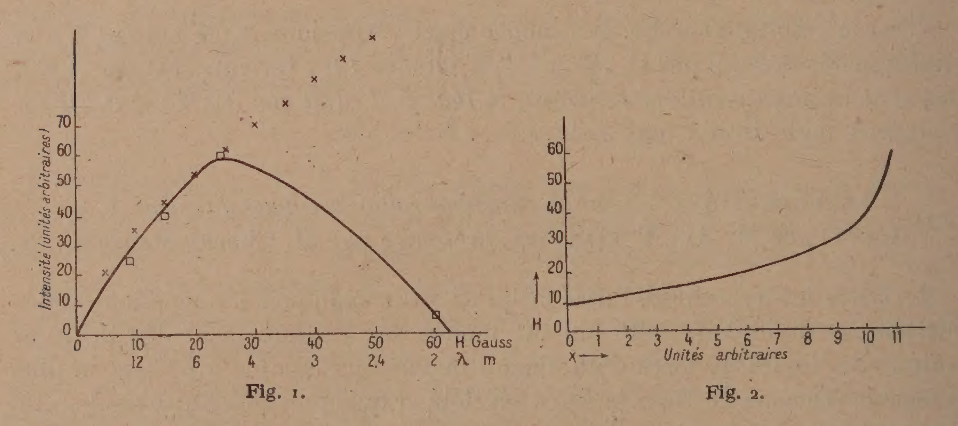


Fig. 1. **Fig. 2.**

Comme le champ magnétique nécessaire est très faible comparé avec celui qu'on trouve dans l'intérieur des taches solaires, on peut conclure que le phénomène que nous décrivons a lieu dans la partie extérieure de l'atmosphère solaire ou même dans la couronne inférieure.

A une telle distance du centre des taches, on peut certainement représenter avec une bonne approximation le champ magnétique par celui d'un dipôle magnétique et écrire $H \propto y^{-3}$, où y est la distance du dipôle. De cette formule,

---

(2) Cette équation est un cas particulier d'une équation donnée par Kiepenheuer (*Nature*, **158**, 1946, p. 340).

(3) *Nature*, **156**, 1945, p. 534

on tire $[H^2/(dH/dx)] \propto y^{-2} \propto H^{2/3}$. Les croix de la figure 1 sont déterminées d'après cette formule.

3. Nous allons discuter les résultats obtenus. La méthode qui vient d'être exposée permet de déterminer l'intensité du champ magnétique dans les couches extérieures du Soleil. Il semble résulter de la figure 2 que l'intensité commence à augmenter brusquement dans une certaine couche (vers $x = 10$). Cette conclusion n'est pas très sûre, car il n'y a pas d'observations dans l'intervalle $2^m < \lambda < 5^m$.

L'accord entre la courbe expérimentale et la courbe théorique semble justifier l'hypothèse que l'intensité du rayonnement est proportionnelle à $H^{2/3}$ ou bien à $\lambda^{-2/3}$ pour $\lambda > 5^m$. Il faudrait essayer de contrôler cette déduction par des observations. Il est intéressant d'étudier les causes du désaccord entre les deux courbes de la figure 1, entre $\lambda = 2^m$ et $\lambda = 5^m$. Il y a plusieurs possibilités. Comme le rayonnement correspond ici à des couches plus profondes dans le Soleil, une ou plusieurs de nos hypothèses peuvent ne plus être valables. Les valeurs trop grandes que nous trouvons pour le rayonnement peuvent s'expliquer soit par une température trop élevée (température de la couronne, 2.10^6 degrés, température de la chromosphère, 6.10^3 degrés), soit par une section trop grande (les taches ont une forme à peu près conique). D'ailleurs il ne semble pas probable que nous ayons une densité électronique trop grande, car elle augmente vers l'intérieur du Soleil, ni que notre formule pour le champ magnétique soit très erronée parce que la valeur maximum du champ est de l'ordre de 4000 à 10000 gauss, et il est probable que cette formule qui est bonne entre zéro et 25 gauss reste bonne jusqu'à plusieurs centaines de gauss. Il y a d'ailleurs une autre possibilité pour expliquer le désaccord entre les deux courbes, c'est de postuler une absorption. L'effet de cette absorption serait représenté par l'intervalle entre les deux courbes. Une étude de cette absorption serait très intéressante parce qu'elle fournirait des renseignements sur la densité électronique. Il faut remarquer qu'entre $\lambda = 2^m$ et $\lambda = 5^m$ il n'y a pas une seule observation, et il est très possible que la vraie courbe suive la courbe calculée presque jusqu'à $\lambda = 2^m$, et qu'il y ait une forte absorption à partir de là. Dans ce cas la montée rapide de la courbe de la figure 2 disparaîtrait.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Sur une formule relative à la réflexion des ondes.* Note [1] de M. **Pierre Marie.**

Nous allons interpréter la formule

$$\text{(14)} \qquad \operatorname{tg}^2 \frac{u}{2} = \operatorname{tg}(\psi_1 + \alpha_1) \operatorname{tg}(\psi_2 + \alpha_2)$$

---

[1] Séance du 13 janvier 1947.

qu'il est facile d'obtenir en éliminant t_1, r_1, t_2, r_2 entre les équations

$$(15)\quad \begin{cases} t_1 = \dfrac{e^{i(\psi_1+\psi_2)}}{i\sin u}\, t_2 + i\,\mathrm{cotg}\, u\, e^{i(\psi_1+\psi_2)}, \\ r_1 = -\, i\,\mathrm{cotg}\, u\, e^{i(\psi_2-\psi_1)}\, t_2 - \dfrac{e^{-i(\psi_1+\psi_2)}}{i\sin u}\, r_2, \end{cases}$$

$$(16)\quad \frac{r_1}{t_1} = e^{-2i\alpha_1} \quad \text{et} \quad \frac{r_2}{t_2} = e^{-2i\alpha_2}.$$

Les équations (15) sont les équations (1) de notre Note du 15 avril 1946 ([2]) adaptées au cas où le quadripôle est dissymétrique. Nous nous reportons à cette Note pour les équations de (1) à (12) et les notations qui ne sont pas reprises; Ψ_1 et Ψ_2 sont des angles de phases dont l'inégalité traduit la dissymétrie du quadripôle, et les parties imaginaires chiffrent les pertes.

Les équations (16) sont posées *a priori* et définissent les variables α_1 et α_2. Nous poserons $\Psi_1 + \alpha_1 = a_1 + b_1 i$; $\Psi_2 + \alpha_2 = a_2 + b_2 i$. L'expression $-i\,\mathrm{tg}(a+bi)$ peut entre autres choses représenter l'impédance ramenée en tête d'une ligne électrique sans perte, d'impédance caractéristique unité, dont la longueur correspond à l'angle électrique $(-a)$ et fermée sur une résistance égale à $\mathrm{th}\, b$. Pour résoudre l'équation $\mathrm{tg}(a+bi) = x + iy$, nous pouvons donc employer les diagrammes utilisés couramment pour l'étude des lignes.

Dans le plan de x, y les courbes $b = \text{const.}$ constituent un faisceau de cercles coupant l'axe des y en $y = \mathrm{th}\, b$ si $a = k\pi$ et en $y = \mathrm{coth}\, b$ si $a = [k + (1/2)]\pi$. Les cercles de rayon nul ou points de Poncelet QQ′ ont pour coordonnées $x = 0$, $y = \pm 1$; ils correspondent à $\mathrm{th}\, b = 1$, donc $b = \infty$, c'est-à-dire $r/t = 0$ et a indéterminé.

Supposons b_2 et u donnés et voyons comment varient a_1 et b_1 en fonction de a_2. L'image N de $\mathrm{tg}(a_1 + b_1 i)$ décrit le cercle Γ déduit par l'inversion de module $\mathrm{tg}^2(u/2)$ du cercle $b_2 = \text{const.}$, a_1 sera fonction oscillante ou monotone de a_2 selon que les points de Poncelet appartiennent à la même région ou à deux régions différentes séparées par le cercle Γ. (Si u est réel, ces deux cas correspondent à $[\,|\mathrm{tg}^2(u/2) + \mathrm{cotg}^2(u/2)| - |\mathrm{th}\, b + \mathrm{coth}\, b|\,]$ positif ou négatif.)

En effet a, qui se trouve déterminé à Kπ près par la position du point N, ne pourra varier de plus de π que si N tournant autour de Q ou Q′ revient à sa position initiale après avoir changé de détermination. La valeur absolue du rapport $|r_1/t_1|$ est d'autant plus faible que N passe plus près de Q. A la limite, lorsque Γ passe par Q, il y a indétermination de a_1, et nullité de rapport $|r_1/t_1|$, lorsque N est en Q. A cause de cette indétermination, a_1 cesse d'être fonction uniforme de a_r, et l'on ne peut plus dire si elle est monotone ou oscillante. La condition de réflexion nulle en M_1 va donc s'écrire

$$(17)\quad i = \frac{\mathrm{tg}^2 \dfrac{u}{2}}{\mathrm{tg}(a_2 + b_2 i)}.$$

([2]) *Comptes rendus*, **222**, 1946, pp. 1039-1042.

Plaçons en M_2 un semi-réflecteur P_2 ayant pour coefficient de réflexion $\cos u_2$, nous aurons $(r_2/t_2) = \cos u_2$, c'est-à-dire $\alpha_2 = (i/2) \log \cos u_2$ et de même en M_1, en remplaçant les indices 2 par des indices 1. Si u, u_1, u_2 sont réels, leurs sinus très petits et si l'on tient compte des équations (9) et (10), on peut mettre l'équation (14) sous la forme

$$S_1 d_1 = S_2 d_2 = \pm \sqrt{k^2 S_1 S_2 - 1} \tag{18}$$

qui exprime la condition de transmission intégrale.

Si les termes d'indice 1 et 2 sont égaux, on peut poser $u' = u_1 = u_2$ et résoudre la formule (18) en $\cos u'$. On retrouve ainsi la condition de réflexion itérative (6).

Il est facile de réaliser la condition $\alpha_2 = \pi/2$, c'est-à-dire $t_2 + r_2 = 0$ en remplaçant un réflecteur P_2 en M_2 et de repérer si $t_1 + r_1 = 0$, en disposant un détecteur en M_1. La condition pour que le détecteur indique un zéro s'écrit, si nous avons affaire à un système tel que celui décrit par l'équation (1),

$$\operatorname{tg}\left(\theta + \frac{\rho}{2}\right) = \operatorname{tg}\frac{u}{2},$$

et il est aisé de voir que si M_1 et M_2 se déplacent symétriquement ou si θ varie avec la fréquence, deux zéros successifs observés au détecteur seront séparés par une variation d'angle électrique $\Delta\theta = u$ ou $\pi - u$. J'ai conçu cette méthode et réalisé un appareil permettant de l'appliquer en 1945 dans les laboratoires de la C[ie] C. S. F. M. Ortusi a pu vérifier avec un appareil de ce type les formules relatives au coefficient de réflexion de certains diaphragmes; il conclut à une discordance entre les formules calculées et les mesures expérimentales pour les petits angles ([3]); cette conclusion nous semble devoir être révisée; en effet, dans le cas où u et $\theta_1 - \theta_2$ sont petits, si b représente la somme de l'atténuation résultant de la propagation dans les guides, de la réflexion sur P_2 exprimée en népers et de la partie imaginaire de u, la distance en deux minima correspond en première approximation à l'angle électrique

$$\Delta\theta = \sqrt{\sin^2 u_0 + \sin^2(\theta_1 - \theta_2) + \operatorname{sh}^2 2b} \qquad \text{si } \operatorname{sh} 2b \ll \sin u_0,$$

et si l'on pose $\operatorname{tg} u_0/2 = |\operatorname{tg} u/2|$.

L'erreur relative commise en assimilant $\Delta\theta$ à u ou $\pi - u$ croît comme l'inverse de $\sin u$.

Pour les minima de détection, on a, en première approximation,

$$|\psi_2 - \psi_1 + \alpha_2 - \alpha_1| = 2b\left|\frac{\sin u}{\sin u_0}\right|.$$

([3]) J. Ortusi, *Annales des Télécommunications*, 1, n[os] 5-6, 1946, p. 7.

OPTIQUE. — *Variation de la dépolarisation produite par les suspensions et les solutions colloïdales en fonction de leur densité optique.* Note [1] de M. **Augustin Boutaric** et Mlle **Paulette Berthier**, présentée par M. Jean Becquerel.

Dans une Note antérieure [2] nous avons étudié l'influence de la concentration sur la dépolarisation produite par les solutions colloïdales et les suspensions sur un faisceau de lumière polarisée. La loi de variation paraît plus simple lorsqu'on prend comme variable la densité optique de la suspension. Pour des particules et des liquides très variés, les courbes ont même allure et sont assez voisines; la dépolarisation croît d'abord très lentement en fonction de la densité optique, puis de plus en plus rapidement; la courbe présente un point d'inflexion pour une certaine valeur de la densité optique, croît ensuite de moins en moins vite, la dépolarisation tendant vers une valeur limite égale à l'unité.

La fonction

$$y = 1 - e^{-\frac{kx^p}{a-x}} \tag{1}$$

représente bien la variation de la dépolarisation y en fonction de la densité optique x. Le paramètre a correspond à la valeur de la densité optique pour laquelle y devient égal à l'unité; l'expérience en fournit directement une valeur approchée.

La relation (1) peut être mise sous la forme

$$\log_e(1 - y) = \frac{-kx^p}{a - x} \tag{2}$$

qui, pour de faibles valeurs de x et par suite de y, devient :

$$y = \frac{kx^p}{a - x}, \tag{3}$$

soit

$$\log y(a - x) = \log k + p \log x. \tag{4}$$

Pour de faibles valeurs de x, les points représentant $\log y(a - x)$ en fonction de $\log x$ se placent sur une droite dont le coefficient angulaire fournit la valeur de p.

Lorsque les particules sont constituées par des cristaux biréfringents, le paramètre p prend des valeurs voisines de 2; il est beaucoup plus grand pour des suspensions de colloïdes vrais et pour des émulsions. La valeur de p une fois fixée, on peut préciser celle du paramètre a à partir de la relation (2) mise sous la forme

$$x - a = \frac{kx^p}{\log_e(1 - y)},$$

---

(1) Séance du 3 février 1947.

(2) *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 615.

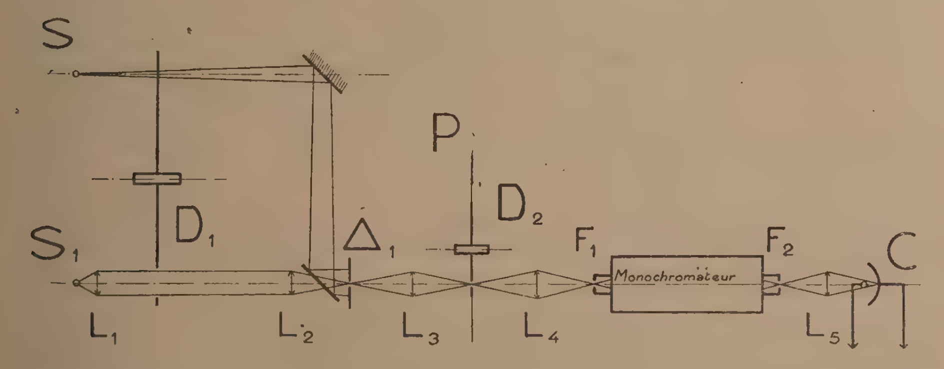
on vérifie que les points représentant x en fonction de $[x^p/\log_e(1-y)]$ se disposent suivant une droite dont l'ordonnée à l'origine et le coefficient angulaire fournissent les valeurs des paramètres a et k. Avec la nouvelle valeur de a ainsi obtenue, on améliore la détermination de p, et ainsi de suite.

Le tableau suivant donne les valeurs de a, de p et de k pour un certain nombre de suspensions et de solutions colloïdales ou d'émulsions étudiées toutes dans des cuves de 3^{cm} d'épaisseur. Les particules de quartz, calcite, barytine, bentonite avaient des dimensions comprises entre 110 et 190^{μ}, celles de lycopode 25 à 40^{μ}.

Particules.	Liquides.	a.	p.	k.
Ambre	huile de paraffine..........	6,0	1,2	0,02
Lycopode	huile de paraffine..........	6,0	2,2	0,008
Résine mastic	eau.........................	6,0	5,8	0,03
Quartz	sol. de silicate de sodium ...	4,3	2,6	0,13
Amidon de blé	huile de paraffine..........	4	1,8	0,16
Bentonite	eau.........................	3,5	2,35	0,05
Calcite	eau.........................	3,2	2,4	0,25
Barytine	eau.........................	3,1	2,3	0,23
Huile de ricin	eau.........................	2,8	5,0	0,03

OPTIQUE. — *Sur un nouveau type de photomètre*. Note [1] de M. **Louis Le Blan**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'appareil est destiné à la comparaison de deux sources S_1 et S_2 en lumière monochromatique par l'intermédiaire d'une source tare S. Le montage optique est représenté sur la figure. L'image de l'une des sources à étudier, S_1 par



exemple, est projetée, grâce au système optique schématisé par L_1 et L_2, sur le diaphragme Δ_1 et le couvre entièrement. La source tare éclaire en totalité Δ_1, et sa distance d à ce dernier peut être mesurée avec précision. Une image de Δ_1

[1] Séance du 3 février 1947.

est donnée dans le plan P par L_3, et cette image est reprise à son tour par L_4 qui la projette sur la fente d'entrée F_1 d'un monochromateur. Une image de la fente de sortie F_2 est donnée par L_5 sur la cathode d'une cellule photoélectrique.

Le montage doit être réalisé de telle sorte que pour la lumière qui a franchi Δ_1 aucun nouveau diaphragme ne vienne limiter le flux, s'il n'est dans le plan de l'une des images successives de Δ_1. Les montures de lentilles et les prismes ne doivent donc pas limiter les faisceaux après Δ_1. Considérons donc l'aire Σ commune à Δ_1 et aux conjugués dans le plan de Δ_1 des diaphragmes postérieurs à Δ_1, c'est-à-dire essentiellement les fentes du monochromateur. L'appareil fonctionnera par comparaison des flux envoyés à travers Σ par S_1 et S, et il est important de noter que tout rayon lumineux ayant franchi Σ atteint la cathode photoélectrique C.

Un disque D_1 tournant à la vitesse N et muni d'une encoche permet de démasquer alternativement S_1 et S. Un disque D_2, tournant à la fréquence 2N et muni d'une encoche, est situé dans le plan P, de façon à couper périodiquement le faisceau. Le mouvement des disques et la forme des encoches sont tels que lorsque D_2 laisse passer la lumière, D_1 ne limite pas le flux émis par la source en service.

Soient Σ' l'aire conjuguée dans le plan de Δ_1 de l'encoche de D_2, et σ l'aire commune à Σ et Σ'. Le flux qui tombe sur la cathode photoélectrique est à tout instant proportionnel à σ, le coefficient de proportionnalité K dépendant de la source en service. Soient K et K_1 les valeurs de K. En prenant une source S suffisamment intense, et en donnant à d une valeur convenable d_1, on peut obtenir $K = K_1$.

Dans ces conditions, deux valeurs du flux lumineux tombant sur la cellule correspondant aux temps t et $t + 1/2N$ sont égales. La loi de variation du flux lumineux au cours du temps, pendant un tour de D_2, est en effet la même, que ce flux vienne de S ou S_1, à un coefficient de proportionnalité près. Or, nous nous plaçons précisément dans le cas où les coefficients sont égaux. Il s'ensuit que la fréquence fondamentale du courant photoélectrique sera celle de D_2, soit 2N.

Si au contraire $K \neq K_1$, deux valeurs du flux distantes dans le temps de $1/2N$ ne sont plus égales, la fréquence fondamentale est N. Ceci donne un moyen très sensible pour apprécier l'égalité de K et K_1. On fait suivre la cellule photoélectrique d'un amplificateur accordé sur la fréquence N et suffisamment sélectif pour éliminer les harmoniques, et l'on règle d de manière à annuler la tension de fréquence N à la sortie de cet amplificateur.

On fait de même avec la source S_2 que l'on substitue exactement à S_1. On obtient ainsi à l'équilibre une valeur d_2 de d. Des valeurs d_1 et d_2 on déduit le rapport des brillances monochromatiques des deux sources. L'avantage de ce

nouveau dispositif photométrique réside en ce que la comparaison est à la fois simultanée et permanente.

La simultanéité permet l'élimination des dérives des appareils de mesure, sans toutefois exclure pour ceux-ci une grande constante de temps, donc une bande passante étroite et un faible bruit de fond, grâce précisément à la permanence.

Sans avoir réalisé l'ensemble de l'appareil nous nous sommes attaché à en prédéterminer les possibilités pour certaines conditions d'utilisation. La cause essentielle pouvant limiter la précision de l'appareil est le bruit de fond du système de mesure. Soient Φ le flux lumineux mesuré, et $\Delta\Phi$ l'erreur maximum admise; il faut que la tension de bruit de fond à la sortie de l'appareil soit assez faible pour permettre l'appréciation de la tension de signal due à la différence $\Delta\Phi$.

Nous avons fait tomber sur une cellule photoélectrique à multiplicateur d'électrons (maximum de sensibilité à 5000 Å) un flux Φ de 10^{-4} lumen (lampe à filament de carbone) non modulé, auquel s'ajoutait un flux $\Delta\Phi$ de 2.10^{-8} lumen, modulé à la fréquence $N = 62,5$ p/s. L'amplificateur avait une bande passante de 0,3 p/s. Par suite d'une amplification insuffisante, nous n'avons pu déceler de tension de bruit de fond à la sortie, alors que la tension due au signal $\Delta\Phi$ était telle que l'on puisse affirmer que le rapport signal-bruit de fond était supérieur à 10.

Il semble donc que l'appareil permette la comparaison de deux flux dont le plus petit est $\geq 10^{-4}$ lumen, avec une erreur relative qui n'excède pas $4.10^{-5} + \varepsilon$, ε représentant les erreurs relatives résultant des erreurs sur la mesure de d_1 et d_2.

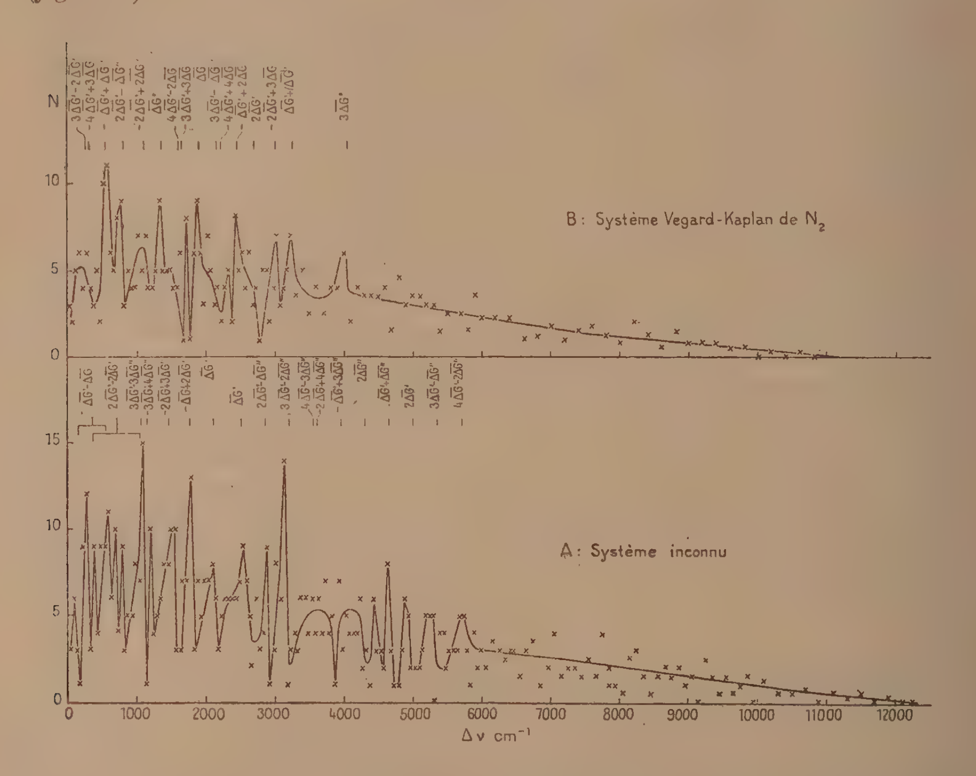
PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Une méthode nouvelle d'analyse des spectres moléculaires avec application au spectre du ciel nocturne*. Note [1] de M. **Daniel Barbier**, présentée par M. Jean Cabannes.

1. Il est certain qu'un grand nombre de bandes du spectre du ciel nocturne dans le domaine 3000-5000 Å appartiennent au système de Vegard-Kaplan de l'azote (Cabannes et Dufay) et de Herzberg de l'oxygène (Dufay). Près de quarante bandes, dont beaucoup sont assez intenses, restent sans identifications sûres. Les bandes de Vegard-Kaplan et de Herzberg étant des bandes interdites, il convient de rechercher si la plus grande partie des bandes non identifiées ne constituent pas un système encore inconnu parce que difficile à produire au laboratoire.

2. Par suite de la faible dispersion des spectres et du trouble apporté par la

(1) Séance du 27 janvier 1947.

présence des bandes de Vegard-Kaplan et de Herzberg, il est impossible de débrouiller directement ce spectre inconnu. On a utilisé la nouvelle méthode suivante. On forme les différences de fréquences (nombres d'ondes) de toutes les bandes prises deux à deux et l'on construit le graphique représentant le nombre de couples N dont l'intervalle de fréquence est compris entre $\Delta\nu - 25^{\text{cm}^{-1}}$ et $\Delta\nu + 25^{\text{cm}^{-1}}$. Ce graphique présente des maxima accentués (*fig.* 1 A).



3. La même opération a été effectuée pour les bandes de Vegard-Kaplan qui apparaissent dans le ciel nocturne (*fig.* 1 B). Les valeurs moyennes $\overline{\Delta G'}$ et $\overline{\Delta G''}$ sont respectivement 1350 et 1900. On voit que les principaux maxima du graphique sont représentés par des termes de la forme $p\overline{\Delta G'} + \overline{\Delta G''}$, où p et q sont des entiers petits positifs et négatifs. Le problème consiste donc en premier lieu à rendre compte des principaux maxima de la figure 1 A par des expressions de ce type, $\overline{\Delta G'}$ et $\overline{\Delta G''}$ étant à priori inconnus.

4. La structure compliquée de la région 0-800 cm⁻¹ montre que les bandes se groupent en séquences telles que $\overline{\Delta G'} - \overline{\Delta G''}$ soit en moyenne de 350 cm⁻¹, les maxima situés entre 400 et 1000 cm⁻¹ correspondant en grande partie à des couples dont les fréquences diffèrent de $2(\overline{\Delta G'} - \overline{\Delta G''})$. Ceci est

d'ailleurs confirmé par le fait que deux des plus fortes bandes sont nettement dégradées vers l'UV.

Une autre notion importante est celle de la *cohérence* des maxima, c'est-à-dire de la tendance, lorsqu'une des bandes du couple est intense, à ce que l'autre bande soit également intense. La cohérence doit être plus grande pour les couples relatifs à $p=1$, $q=0$; $p=0$, $q=1$; $p=q=1$; $p=1$, $q=-1$, ou encore à des valeurs p, q qui correspondent au sens général d'allongement du tableau $(v'v'')$.

Il est impossible d'entrer dans des détails ici (²), nous nous contenterons d'indiquer qu'on obtient $\overline{\Delta G'}=2500$, $\overline{\Delta G''}=2150$. Les identifications des maxima sont alors reportées sur la figure 1 A.

5. Avec ces valeurs on arrive facilement à faire entrer une assez grande proportion de bandes fortes dans un tableau $(v'v'')$ qui donne les valeurs provisoires $\omega'_e=2560$, $\omega''_e=2130$. Dans l'hypothèse vraisemblable où l'un des deux niveaux serait déjà connu dans une molécule diatomique, on obtient l'identification de ω''_e avec le niveau fondamental de CO, $\omega_e=2169$. Adoptant ce résultat, on prolonge sans difficultés le tableau et l'on arrive à la représentation suivante du nouveau système.

$$G=21962+2576\,v'-23{,}8\,v'^2-(2152\,v''-12{,}7\,v''^2).$$

6. Les identifications sont alors les suivantes :

λ obs.	λ calc.	v'.	v''.	λ obs.	λ calc.	v'.	v''.	λ obs.	λ calc.	v'.	v''.
5160	5145	4	6	4396	4391	2	2	3658	3657	3	1
5040	5043	0	1	4327	4321	3	3	3622	3618	4	2
4931	4934	1	2	4239	4232	12	13	3571	3582	5	3
4810	4806	8	10	4203	4199	5	5	3434	3438	11	9
4632	4630	11	13	4088,5	4078	1	0	3391	3392	3	0
4581	4587	5	6	4018	4018	2	1	3263	3266	8	5
4520,5	4519	6	7	3960	3963	3	2	3236	3235	10	7
4469	4468	1	1	3916	3914	4	3				
4461	4458	7	8	3700	3700	2	0				

Quelques écarts O—C s'expliquent par des circonstances particulières augmentant l'incertitude des mesures. L'accord entre l'observation et le calcul est aussi bon que pour le système de Vegard-Kaplan. Les bandes se groupent sur une parabole de Condon peu ouverte. On ne rend pas compte des deux bandes assez importantes 3900, 3811, ni de dix bandes très faibles ou douteuses. Par contre, on identifie au moins quatre bandes de la région $\lambda > 5160$ Å.

(²) Un mémoire est en préparation.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Rigidité des milieux thixotropiques.*
Note [1] de M. **Raymond Amiot**, présentée par M. Jean Becquerel.

1. Nous nous sommes proposé de mesurer la rigidité d'un milieu thixotropique en cours d'évolution à l'aide de la méthode préconisée par Schwedhof [2] pour l'examen des gelées et qui a été reprise par Bourcart, Florentin et Romanovsky [3]. Cette méthode consiste à observer la rotation qu'éprouve un plongeur immergé dans le liquide et fixé à l'extrémité inférieure d'un fil auquel on imprime une certaine torsion. Pour une valeur α de l'angle de torsion, le plongeur tourne d'un angle β qui est égal à α si le milieu est simplement visqueux et lui est inférieur si le milieu possède une certaine rigidité.

Pour de faibles valeurs de β, condition toujours réalisée dans nos expériences, le module de rigidité μ du milieu peut être obtenu par la relation simple :

$$\mu = K\frac{\alpha - \beta}{\beta}, \tag{1}$$

K désignant un coefficient qui dépend du plongeur, du fil de torsion et des dimensions de la cuve.

L'étalonnage de l'appareil a été effectué à la température de 15° avec des gelées d'agar-agar de concentration variable dont les rigidités ont été déterminées par Michaud [4]. Chaque solution versée à chaud dans la cuve était au préalable recouverte d'une très mince couche d'huile de vaseline pour éviter toute évaporation et abandonnée au repos pendant 6 heures. Le rapport $y = (\alpha - \beta)/\beta$ ne restant pas rigoureusement invariable quand α croît, nous avons calculé par extrapolation, pour chacune des gelées étudiées, la valeur limite y_0 que prendrait ce rapport pour une valeur nulle de α. C'est à partir de cette valeur limite qu'ont été obtenues les rigidités fournies par la formule (1).

2. Nous avons utilisé l'appareil ainsi étalonné pour étudier la rigidité d'un sol d'hydrate ferrique à 46g par litre (préparé par la méthode de Graham), longuement dialysé, auquel on ajoutait une solution de soude de manière à réaliser un mélange thixotropique. Le plongeur ayant été immergé dans le mélange et l'ensemble abandonné au repos pendant un certain temps θ variable d'une expérience à l'autre, on procédait à la détermination de la rigidité μ par la méthode ci-dessus exposée. Voici quelques-uns des résultats obtenus relatifs

---

(1) Séance du 7 février 1947.

(2) *J. de Phys.*, 2e série, **8**, 1889, p. 341.

(3) *Comptes rendus*, **212**, 1941, p. 682.

(4) *Annales de Physique*, 9e série, **19**, 1923, p. 63.

à des mélanges dans lesquels la soude introduite avait une concentration c (en millimol/g par litre).

$c = 29,6$.		$c = 30,5$.		$c = 31,5$.		$c = 33,3$.	
θ. (min.).	μ. (C.G.S.).	θ. (min.).	μ. (C.G.S.).	θ. (min.).	μ. (C.G.S.).	θ. (min.).	μ. (C.G.S.).
100	1,2	30	0,5	15	1,5	6	1,6
140	5,6	40	1,4	20	6,9	7	2,7
180	15,0	60	7,9	25	19,2	10	22,3
220	45,7	80	31,7	30	62,1	12	160,0
260	100,1	100	142,5	40	173,1	14	451,3
300	261,2	120	332,4	—	—	—	—

Pour des mélanges de même concentration c en soude, la rigidité augmente avec θ d'abord lentement, puis de plus en plus vite. Pour une même durée de repos θ des mélanges avant la mesure, la rigidité est une fonction très rapidement croissante de la concentration c en soude. Dans les limites des concentrations en soude utilisées, les résultats obtenus peuvent être représentés par une relation de la forme

$$\mu = k c^m \theta^n.$$

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude au moyen de l'effet Raman des mélanges de* PCl_3 *et de* PBr_3. *Mise en évidence des deux chlorobromures* PCl_2Br *et* $PClBr_2$. Note [1] de Mlle **Marie-Louise Delwaulle**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'étude des mélanges de PCl_3 et de PBr_3 a déjà été faite par Trumpy [2], [3] et par Burkard [4]. Trumpy conclut à l'existence de réactions équilibrées entre PCl_3 et PBr_3 donnant naissance aux chlorobromures PCl_2Br et $PClBr_2$. Burkard pense, au contraire, qu'il y a seulement de légères déformations des molécules de PCl_3 et PBr_3 par effet de solvant.

Les conclusions de Trumpy et de Burkard sont donc contradictoires. Le problème est difficile à résoudre par suite de l'impossibilité d'isoler les chlorobromures éventuels à l'état de pureté. J'ai, avant de chercher à le résoudre, étudié les spectres de molécules de même type $PFBr_2$ [5] et $PFCl_2$ [6].

---

(1) Séance du 3 février 1947.

(2) *Z. Physik*, **66**, 1930, p. 790; **68**, 1931, p. 675.

(3) *Kong. Norske Vidensk. Selsk.*, **4**, 1931, p. 102.

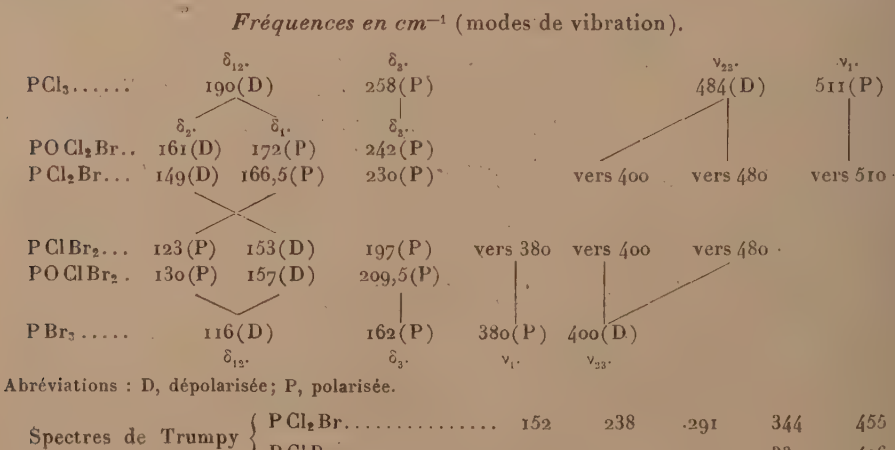
(4) *Z. Phys. Chem.*, B, **30**, 1935, p. 298.

(5) *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 1391.

(6) M. L. Delwaulle et F. François, *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 796; **220**, 1945, p. 817.

Comme il fallait s'y attendre pour des molécules de type C_{2v}, on observe six fréquences dont quatre sont polarisées. Les raies de déformation (δ) de PX_2Y sont voisines des raies correspondantes de POX_2Y. Les raies de valence se répartissent comme suit : deux sont peu différentes de celles de PX_3 et la troisième peu différente de l'une de celles de PY_3. Ayant étudié les spectres de $POCl_2Br$ et de $POClBr_2$, j'avais tous les éléments permettant de vérifier l'existence des chlorobromures. J'ai, à l'aide d'un spectrographe très dispersif, obtenu les spectres Raman d'un grand nombre de mélanges pour étudier au mieux toute l'étendue du spectre. Les résultats obtenus sont les suivants : il est possible, en multipliant les mesures, de pointer six raies nouvelles parmi lesquelles trois sont voisines des fréquences δ_1, δ_2, δ_3 de $POCl_2Br$ et doivent correspondre aux trois raies de déformation de PCl_2Br. Les trois autres, voisines des fréquences δ_1, δ_2, δ_3 de $POClBr_2$, correspondent à celles de $PClBr_2$. Le spectre de PCl_2Br doit, en outre, comporter trois fréquences de valence : deux peu différentes des fréquences de valence de PCl_3 et la troisième peu différente d'une de celles de PBr_3. Celui de $PClBr_2$ doit, lui aussi, comporter trois fréquences de valence : deux dans la région des fréquences de valence de PBr_3 et la troisième dans celle des fréquences de PCl_3. Donc, dans la région du spectre où se trouvent normalement les fréquences de valence de PCl_3 on doit avoir, dans le cas des spectres des mélanges, si les chlorobromures existent, la superposition de cinq fréquences. Il doit en être de même dans la région des deux fréquences de valence de PBr_3. Toutes ces raies étant larges, elles seront impossibles à séparer. Or, dans les spectres des mélanges, l'intensité des raies de valence est bien trop considérable pour ne correspondre qu'aux fréquences des corps primitifs PCl_3 et PBr_3. L'hypothèse de l'existence dans la même région de cinq fréquences au lieu de deux explique à la fois le renforcement et la perturbation de forme par rapport aux spectres des halogénures purs.

Fréquences en cm^{-1} (modes de vibration).



Abréviations : D, dépolarisée; P, polarisée.

Spectres de Trumpy					
PCl_2Br	152	238	291	344	455
$PClBr_2$	121	212	290	331	426

Le tableau donne les spectres de PCl_2Br et de $PClBr_2$ ainsi que ceux de PCl_3 et PBr_3 et les raies δ_1, δ_2, δ_3 de $POCl_2Br$ et $POClBr_2$. Les résultats de Trumpy y sont aussi indiqués. Ils sont à rectifier : la raie 152 correspond aux raies 149 de PCl_2Br et 153 de $PClBr_2$; les raies 121, 212, 238 correspondent à celles que je pointe : 123, 197, 230; je n'ai pas observé la raie 290; les raies 331, 344, 426 et 455 (larges) ne sont autres que les raies 380, 400, 484, 511 (larges) excitées par la deuxième raie du triplet indigo.

On peut donc caractériser les molécules PCl_2Br et $PClBr_2$ par un spectre Raman tout à fait conforme à ce que pouvaient faire prévoir des études analogues sur des corps de même type, mais isolables à l'état de pureté. L'existence de ces chlorobromures est donc mise en évidence d'une façon irréfutable. Ils prennent bien naissance par une réaction équilibrée entre PCl_3 et PBr_3. Il est impossible de les isoler à l'état de pureté.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Méthode permettant d'obtenir par un procédé électrolytique une représentation de la densité électronique à l'intérieur d'une molécule.* Note [1] de M. **Georges Rodier**, présentée par M. Paul Pascal.

Une très ancienne méthode, due à Nobili (1827), étudiée plus tard par Guébhardt [2], permet d'étudier les champs à deux dimensions. Dans une cuve à fond plat et horizontal, remplie d'un mélange d'acétates de cuivre et de plomb, en solution décinormale environ, plongent de longues aiguilles d'acier dont les extrémités viennent presque au contact d'une plaque de cuivre. Dans ces conditions, les aiguilles étant portées à des potentiels V_1, V_2, ... par rapport à la plaque, des dépôts de PbO_2 apparaissent au voisinage des aiguilles et forment le système théorique des lignes équipotentielles que donnerait l'application directe des électrodes sur un plan conducteur. La précision du procédé peut, dans de bonnes conditions (plaque rigoureusement plane et horizontale, absence de vibrations et de trépidations, aiguilles bien verticales, etc.) atteindre 1 à 2 %.

Si l'on prolonge l'expérience, l'épaisseur des dépôts croît et bientôt apparaît un réseau de lignes orthogonales aux premières, mais d'aspect totalement différent; au lieu d'être fines, ces lignes sont formées de bourrelets qui, une fois la plaque sortie du bain, cristallisent rapidement. Ces dépôts font l'objet d'une étude détaillée qui sera publiée ultérieurement.

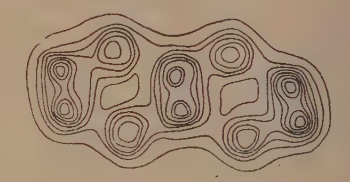
Il nous a paru intéressant d'appliquer ce procédé à l'étude de la répartition des densités électroniques dans une molécule. Il suffit de convenir que chaque aiguille représente un atome ou un groupement constituant la molécule, et de

(1) Séance du 27 janvier 1947.

(2) J. Granier, *Introduction à l'étude des champs physiques*, Paris, 1941.

la porter à un potentiel égal au nombre total d'électrons de l'atome ou du groupement. Nous avons ainsi mis en évidence les différences entre les formes α et β des acides gras, dont l'étude cristallographique a été faite par P. Dupré La Tour ([3]), entre les formes cétonique et énolique des cétones etc. Nous avons retrouvé également la carte électronique du naphtalène; la comparaison entre les deux tracés, obtenus, le premier au moyen de l'analyse par rayons X ([4]), le second par notre méthode, montre que la coïncidence est bonne.





J. M. Robertson. Méthode électrolytique.
Diagramme du naphtalène.

Nous indiquerons prochainement le parti que l'on peut tirer de ces diagrammes, ainsi que leur utilisation dans l'étude aux rayons X de la structure de composés organiques, auxquels il est en général plus difficile d'appliquer la méthode de Patterson ou Robertson qu'aux composés minéraux ([4]) ([5]), à cause du peu de différence entre les sommes des nombres atomiques des éléments composant la plupart des groupements.

ÉLECTROCHIMIE. — *Mécanisme de formation anodique des percarbonates et des perborates*. Note ([1]) de MM. **Moïse Haïssinsky** et **Maurice Cottin**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Glasstone et Hickling ([2]) ont développé une théorie des oxydations électrolytiques, suivant laquelle ces processus se produiraient très souvent par la formation intermédiaire de H_2O_2 à l'anode. Ils l'ont appliquée aux réactions $S_2O_3^{--} \rightarrow S_4O_6^{--}$, $SO_3^{--} \rightarrow S_2O_6^{--}$, $Cr^{+++} \rightarrow CrO_4^{--}$, à la réaction de Kolbe, à la formation des percarbonates et des perborates etc. L'hypothèse paraîtrait particulièrement justifiée dans les deux derniers cas, puisque ces produits peuvent être préparés chimiquement avec H_2O_2.

Certains faits expérimentaux, qui seront exposés ailleurs, nous ont fait penser cependant que la formation de H_2O_2 à l'anode est un processus peu probable

([3]) *Thèse*, Paris, 1926.

([4]) Brasseur, *Structures moléculaires des corps solides*, Paris, 1939.

([5]) Robertson et Ida Woodward, *X Ray Study Phtalocyanines* (*J. Chem. Soc.*, january 1940).

([1]) Séance du 27 janvier 1947.

([2]) *Electrolytic oxidation a reduction*, London, 1935; *Chem. Rev.* 25, 1939, p. 407.

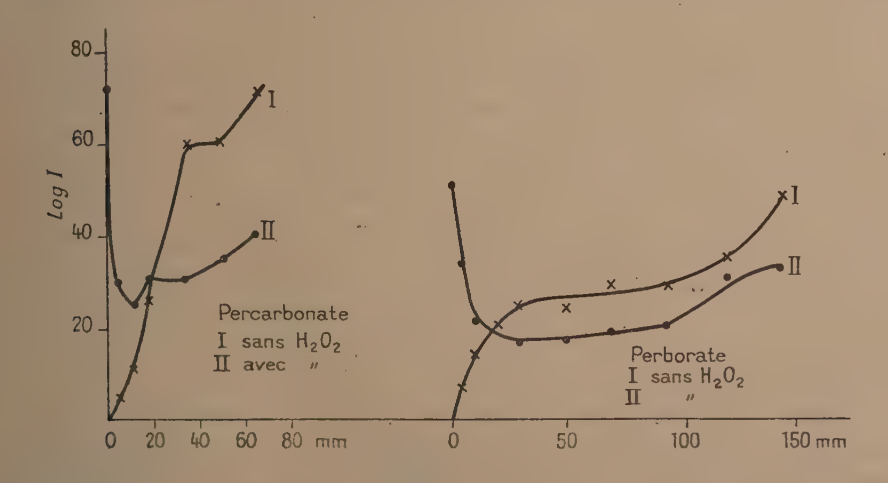
et qui pourrait avoir lieu seulement dans des conditions très particulières. Pour élucider la question dans les deux cas indiqués, nous avons réalisé les expériences suivantes :

a. On a préparé deux solutions identiques saturées de K_2CO_3 et l'on a ajouté à l'une d'elles 3 gouttes d'une solution de H_2O_2 à 40 volumes. Ces deux solutions, maintenues dans le même bain réfrigérant à une température comprise entre — 10° et — 4°, ont été soumises à l'électrolyse avec un courant de 0,18 A/cm². Dans chaque solution le catholyte était séparé de l'anolyte par un vase poreux en porcelaine dégourdie. Les électrodes étaient en platine brillant.

Au cours de l'électrolyse, on prélevait de temps en temps deux gouttes de l'anolyte qu'on ajoutait à des solutions identiques de $Ti(SO_4)_2$ contenant suffisamment de H_2SO_4 pour qu'elles restent acides après cette addition de l'électrolyte alcalin. On sait que les percarbonates se décomposent en solution acide en donnant de l'eau oxygénée. La coloration orangée provoquée par la formation de l'acide pertitanique était donc due à la somme de percabonate $+ H_2O_2$ présent dans chaque solution, au moment du prélèvement. Les densités optiques des solutions pertitaniques ont été mesurées ensuite avec un photocolorimètre dont les lectures sont proportionnelles à la concentration (en admettant la validité de la loi de Beer).

b. Deux solutions identiques, contenant chacune $0^g,8$ de borax et $3^g,2$ de Na_2CO_3 dans 20^{cm^3}, ont été soumises à l'électrolyse dans des conditions analogues à *a*, sauf en ce qui concerne la température qui était maintenue autour de + 3° C. [3].

Les résultats des mesures colorimétriques sont données par les courbes ci-après.



[3] L'addition de Na_2CO_3 est nécessaire pour catalyser la formation anodique du perborate (Engelhardt, *Handbuch Tech. Elektrochemie*, 2, II, 1933, p. 158).

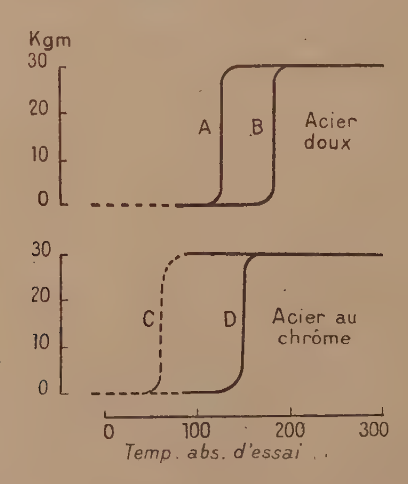
Des courbes analogues ont été obtenues pour la formation du percarbonate sur une anode de plomb.

La chute initiale des courbes correspondant à l'électrolyse avec H_2O_2 n'a rien d'étonnant, étant donné que ce réactif se décompose catalytiquement près de l'anode. Sans entrer dans les détails cinétiques de ces processus, on voit qu'au bout de 20 minutes, les 2 paires de courbes se croisent, ce qui indique qu'en ce moment la quantité totale H_2O_2 + percarbonate ou H_2O_2 + perborate + percarbonate est la même, et cependant la courbe avec eau oxygénée initiale reste ensuite, dans les deux cas, nettement en dessous de l'autre courbe. *L'eau oxygénée, loin de favoriser l'oxydation anodique, agit donc plutôt comme inhibiteur.*

Il semble, par conséquent, très improbable que la formation anodique de H_2O_2 soit un stade intermédiaire dans la préparation électrolytique des percarbonates et des perborates.

MÉTALLURGIE. — *Généralisation de la détection de certaines fragilités des aciers.* Note (1) de M. **Georges Vidal**, présentée par M. Albert Portevin.

On sait que seul l'essai de résilience, c'est-à-dire l'essai de flexion par choc sur barreau entaillé, permet de détecter certaines fragilités des aciers, notamment la fragilité de surchauffe et la fragilité de revenu.



Des travaux antérieurs ont montré que la fragilité de revenu pouvait être détectée, d'une part à l'essai de flexion à faible vitesse sur barreaux entaillés, d'autre part à l'essai de résilience à basse température dans le cas où la détec-

(1) Séance du 27 janvier 1947.

tion de ce phénomène est impossible au simple essai de résilience à la température ambiante ([2]), ([3]), ([4]).

De nouveaux essais permettent d'affirmer que la fragilité de surchauffe et la fragilité de revenu peuvent être détectées à l'essai de flexion par choc à basses températures sur des barreaux *non entaillés* et polis de $55 \times 10 \times 10^{mm}$. Ces résultats, obtenus sur un mouton-pendule Charpy de 30 kg/m, sont explicités à la figure ci-contre qui représente la variation du travail de rupture en fonction de la température absolue d'essai, d'une part pour un acier au carbone extra-doux après trempe à l'air à 920° (A) ou à 1250° (B), d'autre part pour un acier au chrome (carbone 0,25 % et chrome 1,5 %), après trempe à l'huile à 875° et revenu d'une durée de 1 heure à 650° suivi d'un refroidissement à l'eau (C) ou d'un refroidissement au four (D).

Ainsi, des trois facteurs intervenant dans la détection de ces types de fragilité, entaille, choc et température d'essai, aucun d'eux pris isolément ne suffit pour assurer cette détection, mais la température d'essai joue un rôle fondamental.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques réactions de l'acide benzoylacrylique.* Note ([1]) de MM. **J. Bougault** et **P. Chabrier**.

L'un de nous ([2]) a montré que l'acide benzoylacrylique

$$C_6H_5CO.CH{=}CHCO_2H$$

jouit de remarquables aptitudes réactionnelles; il fixe facilement sur sa double liaison éthylénique un grand nombre de substances diverses (acides halogénés, ammoniaque, amines etc.).

L'objet de cette Note est de signaler quelques nouvelles réactions d'addition s'effectuant facilement en milieu aqueux à la température ordinaire.

En effet l'acide benzoylacrylique fixe avec facilité les composés possédant un groupement sulfhydryl (SH). Cette fixation peut s'accomplir suivant plusieurs schémas, soit qu'il y ait fixation pure et simple sur la double liaison éthylénique, soit qu'il s'effectue postérieurement à la fixation, une réaction secondaire dont l'effet le plus général est d'engager le groupement carboxyle ou le groupement carbonyle de l'acide benzoylacrylique et, de ce fait, de conduire à l'obtention d'un hétérocycle.

Préparation des dérivés d'addition des composés sulfhydrylés à l'acide benzoylacrylique. — L'acide benzoylacrylique, dissous dans un léger excès d'une solu-

---

([2]) H. Jolivet et G. Vidal, *Comptes rendus*, **216**, 1943, p. 664.
([3]) H. Jolivet et G. Vidal, *Rev. Métallurg.*, **41**, 1944, pp. 378-403.
([4]) G. Vidal, *Rev. Métallurg.*, **42**, 1945, p. 149.

([1]) Séance du 3 février 1947.
([2]) *Ann. Chim. et Phys.*, 8e série, **15**, 1908, p. 491.

tion aqueuse de bicarbonate de sodium, est mélangé, en quantités équimoléculaires, avec la substance sulfhydrilée dissoute ou en suspension dans l'eau, suivant sa solubilité.

On passe en milieu faiblement acétique et abandonne 24 heures en restant en milieu suffisamment dilué afin de ne pas précipiter un sel acide de sodium de l'acide benzoylacrylique relativement peu soluble. Dans ces conditions, l'addition s'effectue, le composé formé précipite spontanément en milieu acétique (s'il y a cyclisation), ou doit être précipité par adjonction d'acide chlorhydrique à 10 % (s'il y a simplement addition).

Nous ne décrirons, dans cette Note, que les composés d'addition simple.

I. *Composés d'addition simple.* — Les mercaptans se fixent très aisément et quantitativement sur l'acide benzoylacrylique en donnant des composés de la forme $C_6H_5COCH_2.CH(SR)CO_2H$. Nous avons préparé :

1° à partir du mercaptan CH_3SH, l'acide α-méthylthiobenzoylpropionique $C_6H_5COCu_2CH(SCH_3)CO_2H$; F 63°; S % trouvé, 14,10; calculé, 14,28;

2° à partir du benzylmercaptan $C_6H_5CH_2SH$, l'acide α-benzoylthiobenzoylpropionique $C_6H_5COCH_2CH(SCH_2C_6H_5)CO_2H$; F 144°;

3° à partir du thiophénol C_6H_5SH, l'acide α-phénylthiobenzoylpropionique $C_6H_5COCH_2CH(SC_6H_5)CO_2H$; F 123°; S % trouvé, 10,96; calculé, 11,18;

4° à partir de l'acide thioglycolique CH_2SHCO_2H, le diacide α-acétique thiobenzoylpropionique cristallisant avec une molécule d'eau

$$C_6H_5COCH_2.CH(SCH_2CO_2H).CO_2H,\ H_2O \qquad F\ 75°;$$

5° à partir de l'éthylxanthogénate de potassium C_2H_5OCSSK, l'acide *a*-éthylxanthogénylbenzoylpropionique $C_6H_5COCH_2CH(SCSOC_2H_5)$; F 86°.

Propriétés. — Les produits d'addition des composés sulfhydrylés sur l'acide benzoylacrylique se titrent acidimétriquement en présence de phénol phtaléine. Les alcalis les décomposent lentement en régénérant le mercaptan, qui, le plus souvent, s'oxyde en donnant un disulfure; l'acide benzoylacrylique libéré se scinde ensuite comme l'a montré J. Bougault (*loc. cit.*) en acétophénone et acide glyoxylique.

Dans le cas des mercaptans, la réaction semble générale et s'effectue le plus souvent quantitativement; elle peut donc permettre d'isoler un mercaptan dans un mélange, en fournissant un composé défini à point de fusion caractéristique dont le poids moléculaire déterminé par acidimétrie renseigne sur la nature du mercaptan fixé.

Composés nouveaux obtenus.

Acide α-méthylthiobenzoyl propionique.......	$C_{11}H_{12}O_3S$	F 63°
Acide α-benzylthiobenzoyl propionique.......	$C_{17}H_{16}O_3S$	F 134
Acide α-phénylthiobenzoyl propionique.......	$C_{16}H_{14}O_3S$	F 123
Diacide α-acétique thiobenzoyl propionique....	$C_{12}H_{12}O_5S,\ OH_2$	F 75
Acide α-éthylxanthogénylbenzoyl propionique..	$C_{13}H_{14}O_4S_2$	F 86

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les cyclanones portant une substitution en β et en β′, existent en stéréoisomères distincts.* Note [1] de MM. **Raymond Cornubert** et **René André** présentée par M. Marcel Delépine.

Dans une précédente Note [2] il a été établi que la forme *cis* de la ββ′-diméthylcyclohexanone I ne peut être convertie en l'isomère *trans*, et qu'à l'opposé de ce qu'on observe avec l'αα′-diméthylcyclohexanone, on ne peut amener ces stéréoisomères à se mettre en équilibre. La forme *trans* n'ayant pu être isolée, il était nécessaire de compléter ce travail par l'étude d'un couple de stéréoisomères géométriques. L'expérience montre en effet que des isomères *cis* et *trans* ne présentent pas la même aptitude à la transposition dans des conditions déterminées comme le révèlent les αα′-dibenzylcyclohexanones; dans leur cas, l'isomère *trans* se transpose beaucoup plus facilement en l'isomère *cis* que ne le fait l'isomère *cis* en l'isomère *trans* [3].

CH_3— —CH_3, CO (I).

C_6H_5— —C_6H_5, CO (II).

CH_3— —CH_3, C_7H_7— —C_7H_7, CO (III).

CH_3— —CH_3, C_6H_5—CH= =CH—C_6H_5, CO (IV).

A cet effet les ββ′-diphénylcyclopentanones (II) F 76° et 108° ont été préparées à partir du cinnamate d'éthyle [4]. Or ni l'acide chlorhydrique dilué tant à froid qu'à 70°, ni la soude diluée à froid n'ont provoqué de passage d'une forme à l'autre (à chaud ce réactif, de même que l'éthylate de sodium faible dès la température ordinaire, modifient profondément ces substances). De la même manière un chauffage de ces corps à 160° pendant 10 heures n'a stériquement altéré ni l'un ni l'autre d'entre eux. Or ces réactifs transposent spatialement les αα′-dibenzylcyclopentanones (et cyclohexanones) à la température ordinaire, et un simple mais suffisant chauffage conduit au même résultat.

Les formes *cis* et *trans* d'une cyclanone substituée en β et en β′ se caractéri-

(1) Séance du 20 janvier 1947.

(2) R. Cornubert, R. André et P. Hartmann, *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 1505.

(3) P. Anziani, R. Cornubert et M. Descharmes, *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 358.

(4) Bernhauer et Hoffmann, *J. f. pr. Chem.*, **149**, 1937, p. 317.

sent donc par la fixité de leurs structures et nous retrouvons ainsi les observations faites par Hückel (5) à propos des β-décalones comme l'un de nous a retrouvé, à propos des αα″-diméthyl- ou diarylcyclohexanones, les caractères notés par Hückel à propos des α-décalones.

Il fallait alors se demander ce que deviennent les phénomènes d'équilibre correspondant à une substitution tant en α qu'en α′ lorsque la cyclanone comporte simultanément des substitutions en β et β′, car il a été établi précédemment par l'un de nous que des substitutions en β ont un effet stérique paralysant sur l'activité chimique d'atomes situés en α, donc entre la substitution et la fonction cétone (6). A cet effet, les propriétés αα′-dibenzyl-ββ′-diméthyl-*cis*-cyclohexanones (III) ont été étudiées.

Ces cétones ont été obtenues par hydrogénation catalytique des combinaisons dibenzylidéniques de la ββ′-diméthylcyclohexanone-*cis* précédemment décrites (7), ainsi que des huiles résiduaires de cristallisation de celles-ci. Les corps F 66°, 75°, 90° et 107° ont été ainsi isolés et il a été démontré : 1° que le corps F 75° seul donne une oxime F 138° et est donc une cétone; 2° que les corps F 66° et 107° sont également des cétones, mais ceci n'a pu être établi qu'en faisant appel à la réaction ultime du carbonyle : la transformation en alcool secondaire sous l'influence du sodium et de l'alcool absolu, suivie d'une conversion de ce dernier en dérivé acétylé (6); 3° que le corps F 90° n'est pas modifiable par traitement au sodium et à l'alcool absolu tout en ayant la composition centésimale voulue. Existerait-il quatre cétones (III), comme il semble exister trois αα′-dibenzylcyclohexanones? (8). C'est ce que nous nous proposons de vérifier.

Quoi qu'il en soit de ce point de vue particulier, aucune des quatre substances n'a pu être convertie en l'une quelconque des autres sous l'influence des réactifs ci-dessus mentionnés. De plus, la cétone F 66° a maintenu sa structure par chauffage à 220° sous 20^{mm} (l'expérience n'a pu être faite avec les trois autres corps par manque de matière première). Enfin, toujours à l'opposé des αα′-dibenzylcyclohexanones, il n'a pas été constaté de combinaison des cétones (III) avec le benzaldéhyde dans les conditions dans lesquelles les αα′-dibenzylcyclohexanones engendrent une combinaison tétrahydropyronique (9).

Ces études d'équilibres entre formes *cis* et *trans* se poursuivent.

---

(5) *Ann. der Chem.*, **441**, 1925, p. 1.

(6) R. Cornubert et collaborateurs, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, **2**, 1935, p. 198.

(7) R. Cornubert et R. André, *Bull. Soc. Chim.*, Nancy (séance du 15 juin 1946).

(8) R. Cornubert, P. Anziani, M. André, M. de Demo et G. Morelle, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, **10**, 1943, p. 561.

(9) R. Cornubert, M. André et M. de Demo, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, **6**, 1939, p. 113.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation des aldéhydes* $R(CH_3)_2C—CHO$ *par transposition des α-alcoxyalcools* $R—CHOR_1—CHOH(CH_3)_2$. Note de Mme **Irène Elphimoff**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons étudié dans nos travaux précédents [1] le comportement des radicaux gras, dans la déshydratation par l'acide formique anhydre, des glycols du type $R—CHOH—COH(C_6H_5)_2$, et $R—CHOH—COH(CH_3)_2$, pour $C^6 \leqq R \leqq C^{10}$, et nous avons montré que dans les deux cas, la déshydratation donne lieu à la formation de cétone $R—CO—CH(CH_3)_2$ sans migration radical R.

G. Darzens [2] ayant pu déplacer les radicaux $R \geqq C_8$, en déshydratant dans des conditions analogues les monoéthers des glycols correspondants $R—CHOCH_3—COH(CH_3)_2$, pour aboutir aux aldéhydes $CHO-C(CH_3)_2R$, nous avons supposé que la différence de comportement des mêmes radicaux était due au remplacement du groupe hydroxyle par le groupement méthoxy, toutes choses égales d'ailleurs. En augmentant progressivement le poids du radical alcoxy, nous espérions obtenir la migration de radicaux à poids moléculaire de plus en plus bas.

L'expérience a pleinement confirmé cette hypothèse. Nous avons obtenu les migrations exclusives de l'amyle et du butyle et prédominance de l'éthyle à partir des α-butoxyalcools correspondants avec formation d'aldéhydes $R(CH_3)_2C—CHO$ dans lesquels $R = C_2H_5$, ${}_nC_4H_9$; ${}_nC_5H_{11}$.

Quant à l'action de l'acide formique sur $CH_3—CHOC_5\underset{(iso)}{H_{11}}—COH(CH_3)_2$, elle conduit à un mélange d'aldéhyde triméthylacétique (avec transposition) et d'isopropylméthylcétone (sans transposition) avec prédominance de cette dernière.

Préparation des α-alcoxyalcools $R—CHOR'—COH(CH^3)^2$. — Une molécule d'ester α-alcoxylé traitée par deux molécules de bromure de méthylmagnésium conduit à l'α-alcoxyalcool correspondant.

1. — *Produits intermédiaires de la préparation des α-alcoxyalcools.*

	Acides α-alcoxylés.			Esters α-alcoxylés.		
$R = CH_3$	$R' = C_4H_9$	$C_7H_{14}O_3$	$É_{14}$ 120°	$R'' = CH_3$	$C_8H_{16}O_3$	E_{20} 80° [3]
	$R' = C_5H_{11\,iso}$	$C_8H_{16}O_3$	E_{11} 125°	»	$C_9H_{18}O_3$	E_{22} 85°
$R = C_2H_5$	$R' = C_4H_9$	$C_8H_{16}O_3$	E_{16} 130-135°	»	$C_9H_{18}O_3$	$É_{30}$ 96°
	$R' = C_5H_{11\,iso}$	$C_9H_{18}O_3$	$É_{18}$ 140°	»	$C_{10}H_{20}O_3$	$É_{28}$ 102-104°
$R = C_4H_9$				$R' = C_4H_9$; $R'' =$ »	$C_{14}H_{28}O_3$	$É_{24}$ 151-153°
$R = {}_nC_5H_{11}$				$R' = C_4H_9$; $R'' = CH_3$	$C_{12}H_{24}O_3$	$É_{15}$ 135-145°

(1) I. Elphimoff-Scherbakoff. *Comptes rendus*, **221**, 1945, p. 564; **222**, 1946, p. 595.

(2) *Comptes rendus*, **195**, 1932, p. 884; **196**, 1933, p. 184.

(3) Henze et Murchison, *J. Am. Soc.*, **55**, 1933, p. 4255.

Les α-alcoxyesters nécessaires ont été préparés : 1° à partir des chlorures d'acides α bromés $R-CHBr-COCl$ traités par l'alcool méthylique ou butylique avec formation d'esters $R-CHBr-COOR''$; ces derniers condensés avec un alcoolate de sodium conduisent à un ester α-alcoxylé $R-CHOR'-COOR''$; 2° en partant de l'acide α bromé, condensé avec un alcoolate de sodium et estérifié ultérieurement.

II. — *Action de l'acide formique anhydre sur les α-alcoxyalcools.*

	α-Alcoxyalcools.				Aldéhydes.		Cétones.
$R = CH_3$	$R' = {}_nC_4H_9$	$C_9H_{20}O_2$	$É_{14}$ 75°	→	$(CH_3)_3C-CHO$	et	$CH_3.CO.CH(CH_3)_2$
	$R' = C_5H_{11}$ iso	$C_{10}H_{22}O_2$	$É_{11}$ 77-78°		SC.F 191°		SC.F 110°
$R = C_2H_5$	$R' = {}_nC_4H_9$	$C_{10}H_{22}O_2$	$É_{11}$ 84°	→	$C_2H_5(CH_3)_2C-CHO$	et	$C_2H_5.CO.CH(CH_3)_2$
	$R' = C_5H_{11}$ iso	$C_{11}H_{24}O_2$	$É_{11}$ 90-91°		SC.F 155°		SC.F 90°
$R = {}_nC_4H_9$	$R' = {}_nC_4H_9$	$C_{12}H_{26}O_2$	$É_{26}$ 123°	→	$C_4H_9(CH_3)_2C-CHO$		
					$C_8H_{16}O$, $É_p$ 130-160°		
					$C_8H_{17}ON$, F 100° (amide)		
$R = {}_nC_5H_{11}$	$R' = {}_nC_4H_9$	$C_{13}H_{28}O_2$	$É_{15}$ 120-123°	→	$C_5H_{11}(CH_3)_2C-CHO$		
					$C_9H_{18}O$, $É_p$ 173-176°		
					SC.F 132°		
					$C_9H_{19}ON$, F 91° (amide)		

Les aldéhydes $C_8H_{16}O$ et $C_9H_{18}O$ ont été transformés en acides par oxydation argentique et en amides correspondants. Le symbole SC. signifie semicarbazone.

Conclusion. — Les résultats obtenus montrent que le groupement alcoxy exerce, dans les cas envisagés, une influence prépondérante sur l'aptitude migratrice du radical R, et par conséquent, il est possible de supposer en ce qui concerne la formation des aldéhydes lors de l'action de l'acide formique sur les α-alcoxyalcools, qu'il n'y aurait pas de départ préalable de R' du groupe alcoxy suivi d'une migration de R, mais qu'il se produit un déclenchement simultané des deux phénomènes.

$$\underset{OR'}{R-CH}-\underset{OH}{C}\langle^{CH_3}_{CH_3} \rightarrow \underset{OR'}{R-CH}-\overset{+}{C}\langle^{CH_3}_{CH_3} \rightarrow (CH_3)_2RC-CHO.$$

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydrogénolyse du diéthylaminoéthane nitrile en présence du nickel de Raney*. Note de MM. **Raymond Quelet** et **Marcel Paty**, présentée par M. Marcel Delépine.

En vue d'en améliorer le rendement nous avons repris l'étude de l'hydrogénation sur nickel de Raney du diéthylaminoéthane nitrile qui, d'après Winans et Adkins ([1]), fournit, en opérant en solution alcoolique à 80-100°, sous une pression de 100-200 kg/cm², un rendement de 37 % en N. N. diéthyléthylènediamine.

([1]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 4167.

Nous avons effectué un assez grand nombre d'essais en opérant dans l'alcool et dans l'acétate d'éthyle, en faisant varier la température et la pression. Dans toutes nos expériences, effectuées avec des solutions assez concentrées (4/5, 2 et 5 mol/l), l'hydrogénation qui, en général, n'est pas totale, n'a fourni, dans les cas les plus favorables, que des traces de diéthyléthylènediamine et des proportions assez faibles de l'amine secondaire $[(C_2H_5)_2N.CH_2.CH_2]_2NH$ qui en dérive normalement.

Par contre, nous avons constaté que la réaction prédominante est constituée par une hydrogénolyse de l'aminonitrile conduisant à la mono et à la diéthylamine.

$$(C_2H_5)_2N-CH_2-CN + 3H_2 \rightarrow (C_2H_5)_2NH + C_2H_5NH_2.$$

Les résultats moyens obtenus en solution alcoolique sont les suivants :

	Nitrile récupéré.	Amine primaire.	Amine secondaire.	Éthyl et diéthylamine.
I	13%	–	10%	37,5%
II	18	5%	10	37,5
III	25	2	1	22

I, température et pression ordinaires, concentration en nitrile 9 %; Ni, 10g pour 1/5 de molécule.

II, température ordinaire, pression 100kg, concentration en nitrile 9 %.

III, température 100°, pression 100kg, concentration en nitrile 22 %.

L'addition de potasse n'accélère pas la réaction et ne modifie pas la nature du phénomène. En remplaçant l'alcool par de l'acétate d'éthyle, la vitesse d'absorption de l'hydrogène est très fortement diminuée, mais le taux de l'hydrogénolyse diminue.

Une hydrogénolyse analogue est signalée par Winans et Adkins dans le travail précédemment cité; elle se produit souvent quantitativement avec les α-aminonitriles dérivés de la pipéridine.

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}\right\rangle N-CH\left\langle\begin{matrix}R\\CN\end{matrix}\right. \xrightarrow{H_2} CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}\right\rangle NH + R-CH_2-CH_2-NH_2$$

Avec le diéthylaminoéthane nitrile, on aurait pu supposer que la scission se produirait de préférence au niveau du —CN, comme dans le cas des aminonitriles substitués étudiés par Mc. Mecking et Stevens [2] qui, hydrogénés sur Pd ou par Na + alcool, donnent des proportions notables de monométhylamine.

$$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\rangle N-C\left\langle\begin{matrix}CN\\R_3\\R_4\end{matrix}\right. \xrightarrow{H_2} CH_3NH_2 + \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\rangle N-CH\left\langle\begin{matrix}R_3\\R_4\end{matrix}\right.$$

(2) *J. Chem. Soc.*, 4, 1933, pp. 347-349.

Nous avons, d'autre part, observé que l'hydrogénolyse du diéthylaminoéthane nitrile s'effectue facilement par simple chauffage avec de l'alcool et du nickel de Raney. L'hydrogène est ici fourni par l'alcool. Nous avons obtenu :

1° Ébullition 2 heures, pression normale (Ni 10 %); nitrile transformé : 16 %.

2° Chauffage 7 heures à 100-130° (Ni 25 %); nitrile transformé : 25 %.

3° Chauffage 8 heures à 200° (Ni 30 %); nitrile transformé : 100 %.

La transformation se traduit, comme dans la première série d'expériences, par une scission de la molécule de l'aminonitrile au niveau de l'azote ammoniacal, et l'on retrouve la presque totalité de la diéthylamine attendue. Mais des réactions de condensation assez complexes se produisent qui mettent en jeu la monoéthylamine ou l'acétonitrile et, vraisemblablement, l'éthanal provenant de la déshydrogénation de l'alcool.

Dans l'essai n° 3, partant de 28^{g} de diéthylaminoéthanenitrile, nous avons pu isoler :

Éthanal, traces; acétonitrile, traces; chlorhydrate d'ammoniaque, 0,5; monoéthylamine, 12 % du rendement théorique; diéthylamine, 76 % du rendement théorique; 3^{g} d'un liquide à odeur de pipéridine. $É_{19}$ 62-65°; n_D^{20} 1,4395, N %, 10,62; picrate bien cristallisé, N %, 15,24.

Ce composé a une composition qui se rapproche beaucoup de celle d'une éthylméthyl ou d'une triméthylpipéridine. Il reste un résidu assez important ayant encore l'odeur de pipéridine et qui se décompose à la distillation.

Des recherches sont en cours en vue d'établir la constitution du liquide à odeur de pipéridine et d'essayer d'élucider le mécanisme de la réaction qui lui donne naissance.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les complexes moléculaires fournis par la thiourée avec les composés organiques*. Note de M. **Bernard Angla**, présentée par M. Marcel Delépine.

On sait que la thiourée forme des complexes moléculaires avec un certain nombre de sels, non seulement avec ceux des métaux coordinatifs, comme le cuivre, mais encore avec ceux des métaux alcalins, et avec les sels d'ammonium.

Dans le domaine organique on a surtout étudié la condensation (avec généralement élimination d'eau) de la thiourée avec un certain nombre de corps, notamment les aldéhydes, en opérant en milieu acide et à chaud.

Cependant la thiourée peut donner lieu, à froid, en milieu neutre, à la formation de complexes moléculaires cristallisés. Seul, celui qu'elle donne avec l'oxalate d'éthyle [1] a été jusqu'ici décrit. Il répond à la formule

$$C_2H_5CO_2CO_2C_2H_5,\ 2\,CS(NH_2)_2.$$

---

[1] Nencki, *Ber. chem. Gesells.*, 7, 1874, p. 780.

Nous avons reconnu que cette propriété s'étendait à un certain nombre de corps organiques de diverses catégories. C'est ainsi que la thiourée donne des complexes cristallisés avec les carbures cyclaniques (cyclohexane, cyclohexène, décahydronaphtalène, menthane, pinane, camphane), avec certains dérivés halogénés des carbures aliphatiques (chloroforme, bromoforme, tétrachlorure de carbone, hexachloréthane, chlorure de butyle tertiaire) ou cyclaniques (chlorure de cyclohexyle, chlorure de bornyle), des alcools (cyclohexanol, bornéol), des cétones cyclaniques ou terpéniques (cyclohexanone, 1.3-cyclohéxènone, menthone, pipéritone, pulégone, thuyone, fenchone, camphre). Les carbures aliphatiques ou aromatiques, les terpènes ne réagissent pas.

Dans le cas des composés carbonylés, il y a lieu de faire une distinction : un certain nombre d'aldéhydes réagissent en effet à froid, en milieu neutre, avec la thiourée, mais, dans ces cas, on observe une réaction analogue avec l'urée : il s'agit toujours de réactions d'addition sur le carbonyle suivies ou non de l'élimination d'une ou plusieurs molécules d'eau. Les cétones aliphatiques ou aromatiques ne réagissent pas en général : il y a cependant quelques exceptions, mais, ici encore, on observe des réactions parallèles avec l'urée : les combinaisons obtenues résultent d'additions ou de condensations sur le carbonyle. Par contre, les cétones cyclaniques ou terpéniques réagissent presque toutes avec la thiourée sans que l'on observe des réactions similaires avec l'urée : les dérivés cristallisés obtenus sont des complexes organiques vrais facilement dissociables comme ceux de la thiourée avec les carbures, les dérivés halogénés, etc.

La préparation de ces complexes peut être effectuée de plusieurs manières. On peut mettre directement la thiourée en poudre au contact du composé organique, s'il est liquide. Dans ce cas le mélange primitivement fluide s'épaissit et même se prend en masse avec un dégagement de chaleur notable. D'une manière générale on utilise les solutions aqueuses ou alcooliques saturées de thiourée à la température ordinaire. Par exemple, en agitant 100^{cm^3} d'une solution aqueuse saturée de thiourée avec 5^{cm^3} de cyclohexane, on observe la formation immédiate des cristaux du complexe. Dans certains cas les cristaux se forment plus lentement et n'apparaissent qu'au bout de plusieurs heures. Le complexe camphre/thiourée peut être obtenu en mélangeant, à la température ordinaire, une solution saturée de thiourée dans le méthanol absolu (70^{cm^3}), avec une solution concentrée de camphre (70 %) dans le même solvant (20^{cm^3}). Il se forme immédiatement un précipité cristallin qui, essoré après quelques heures, lavé sur filtre à plusieurs reprises avec de l'éther de pétrole glacé, et séché à l'air à la température ordinaire, a la composition

$$C_{10}H_{16}O,\quad 3CS(NH_2)_2.$$

On peut obtenir ces complexes dans le cas où la réaction doit avoir lieu avec des corps suffisamment volatils en faisant réagir les vapeurs de ces derniers sur la thiourée en poudre. De la thiourée finement pulvérisée est placée dans un petit cristallisoir et exactement pesée. Dans un cristallisoir analogue on place le constituant volatil, et les deux cristallisoirs sont enfermés dans une enceinte close de faible volume (dessiccateur par exemple). En abandonnant l'ensemble à la température ordinaire, on constate une augmen-

tation régulière du poids de la thiourée, qui cesse au bout de quelques jours. En opérant ainsi avec le bromoforme, le tétrachlorure de carbone, le cyclohexane, le cyclohexène, la cyclohexanone, on a obtenu la formation de complexes répondant à la formule générale : $M, 3CS(NH_2)_2$; (M, molécule du composé volatil).

Quelle que soit la manière dont on les prépare, ces complexes se présentent sous forme de cristaux incolores ayant l'odeur du composé organique combiné. Ils n'ont pas de propriétés accessibles et caractéristiques, et se décomposent en leurs éléments constitutifs sous les influences les plus diverses. Leur point de fusion (tube scellé) est celui de la thiourée. A l'air libre ils perdent leur constituant volatil. Ils sont dissociés par l'eau et la plupart des solvants organiques. En solution leur dissociation est pratiquement complète : on peut considérer qu'ils n'existent qu'à l'état cristallisé.

L'étude isotherme des ternaires constitués par des mélanges de thiourée, du composé organique (cyclohexane, cyclohexanone, hexachloréthane, camphre) et d'un solvant (méthanol ou eau), nous a permis de conclure que ces complexes étaient bien des espèces chimiques, et non des cristaux mixtes.

Par ailleurs, nous avons déterminé dans un certain nombre de cas leur chaleur de formation moléculaire. Celle-ci est de l'ordre de 4 kg/cal., ce qui correspond bien à la fragilité de leurs liaisons.

Ces deux derniers points seront précisés dans une communication ultérieure.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles techniques de la réaction de Bouveault et Blanc*. Note de MM. **Léon Palfray** et **Paul Anglaret**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans deux Notes précédentes (1) nous avons vu comment, dans la réaction de Bouveault et Blanc, deux grandeurs devaient être distinguées :

1° Le coefficient d'utilisation du sodium ρ'.

2° La limite $\rho_{(max)}$ que le rendement ne peut dépasser dans une opération déterminée, quelle que soit la quantité de Na introduite, mais qui peut être reculée par emploi d'un adjuvant capable d'éliminer l'alcoolate qui résulte de la réaction.

Nous allons maintenant voir comment on peut se servir de ces résultats pour établir de nouveaux procédés de préparation des alcools gras.

Dans l'étude précédente, nous avons obtenu déjà d'excellents rendements en alcool gras, mais ce fut toujours au prix d'une dépense considérable de sodium. Il s'agit donc d'obtenir les mêmes résultats avec moins de sodium, c'est-à-dire, d'augmenter ρ'. Or les facteurs qui augmentent ρ' diminuent $\rho_{(max)}$ et *vice versa*.

Mais sur les graphiques établis précédemment figurent les courbes $\rho = f(\text{Na})$

(1) *Comptes rendus*, 223, 1946, pp. 205 et 860.

et $\rho_{(ac)} = f(\text{Na})$ donnant les rendements en alcool cherché et en produit secondaire à chaque stade de la réaction. Aussi nous commencerons par rechercher les courbes pour lesquelles ρ' [c'est-à-dire $d\rho/d(\text{Na})$] est au départ égal à 1, $\rho_{(ac)}$ étant sensiblement nul. Les conditions initiales dans lesquelles ont été faites les réductions représentées par ces courbes sont des conditions optima. Il suffira de trouver un mode opératoire permettant de réaliser la plus grande partie de l'opération en les respectant.

Prenons comme exemple la réduction de l'oléate de butyle en présence de CO_2.

On constate que les courbes relatives à cet ester et à cet adjuvant peuvent remplir les conditions énoncées ci-dessus, si le butanol est employé comme alcool. Pour cela (C_i désignant la concentration initiale en ester et t la température) il suffit que

si $C_i = 1/3$, $t = 80°$ (environ)
« $C_i = 1/5$, $t = 90$
« $C_i = 1/10$, $t = 100$ etc.

Afin de ne pas avoir à employer de trop grandes quantités de butanol, nous commençons l'opération avec $C_i = 1/3$, à 80°. Nous éliminons ensuite progressivement du butanol par distillation pour maintenir le plus longtemps possible la concentration de l'ester invariable. Comme il n'est pas possible de distiller tout le butanol, il arrive un moment où la concentration devient inférieure à 1/3. On élève alors progressivement la température afin de respecter les conditions optima.

On obtient ainsi, avec un excès de Na de 25 %, un rendement de 95 % en alcool oléique.

Au lieu d'éliminer peu à peu du butanol, on peut maintenir C constant en introduisant progressivement l'ester, la quantité de butanol restant invariable. Ce dernier mode opératoire, avec un excès de Na de 35 %, permet d'obtenir un rendement de 98 %. Les détails techniques seront exposés prochainement dans un travail d'ensemble.

Procédés en continu. — Les mêmes principes permettent d'établir directement des modes opératoires en continu. Mais ces derniers peuvent aussi être établis uniquement par transposition de modes opératoires en discontinu. Pour cela il suffit de faire se succéder les phénomènes dans les diverses parties de l'appareil en continu, comme ils se déroulent dans le temps dans l'appareil en discontinu.

C'est ainsi que l'on peut élever le rendement à 95 % en réduisant l'oléate de butyle par le procédé en discontinu suivant :

A un mélange de 100^g d'oléate, de 270^g de butanol et de 100^g de $ClNH_4$ extrêmement divisé obtenu par réaction entre ClH et NH_3 très secs, on ajoute 4 fois $8^g,8$ de sodium. La température est maintenue pour la 1re, 2e, 3e et 4e addition respectivement à 80°, 90°, 100° et 110°. Il est indispensable d'employer un agitateur ne dispersant pas le sodium, mais

agitant énergiquement le liquide (boule percée de trous par exemple). Entre deux additions de sodium, on distille chaque fois la quantité de butanol nécessaire pour que, la réaction terminée, il n'en reste que 100g.

Or si l'on fait circuler du butanol chauffé à 90° dans un tube horizontal dans lequel tourne rapidement un deuxième tube cylindrique, et si l'on introduit un morceau de sodium, on constate que celui-ci est régulièrement entraîné par le liquide. Il n'est pas divisé, et tourne lentement alors que le liquide tourne très vite. En outre les différentes sections du liquide limitées par des plans verticaux ne se mélangent pas entre elles.

En disposant en série quatre tubes de ce genre, dont les températures sont respectivement 80°, 90°, 100°, 110°, et en y faisant circuler le mélange oléate-butanol — $ClNH_4$ en même temps qu'on introduit le 1/4 de la quantité nécessaire de sodium à l'entrée de chacun d'eux, on voit que l'opération discontinue précédente est exactement reproduite en continu. (Naturellement, entre la sortie d'un tube et l'entrée du suivant on distille une partie du butanol.) Le rendement ainsi obtenu est également de 95 %. On voit ainsi combien il est facile de passer du discontinu au continu, si intéressant au point de vue de la pratique industrielle.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de quelques acides phosphoniques aminés de formule générale* $H_3\overset{+}{N}-(CH_2)_n-PO_3\overset{-}{H}$. Note de M. **Vincent Chavane**, présentée par M. Louis Hackspill.

Les acides carboxyliques aminés sont très répandus dans la nature et jouent un rôle prépondérant dans le règne animal; on a également identifié, à l'état naturel, la taurine ou acide amino-2 éthane sulfonique, mais jamais d'acides phosphoniques aminés On pouvait donc supposer que ces acides étaient, soit instables, soit toxiques. Je suis parvenu à en préparer en mettant au point une méthode générale; certains termes de la série ont été également obtenus par des procédés particuliers, à partir de matières premières courantes.

La méthode générale utilise des halogénures d'alcoyles possédant une fonction amine bloquée de diverses façons, mais facilement régénérable.

Première méthode opératoire. — A partir des halogénoalcoylphtalimides $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}N-(CH_2)_n-X$. Au sein du benzène bouillant, l'halogène est remplacé par un groupement ester phosphonique neutre, au moyen de phosphite dialcoylique et monosodique [1]; on le prépare en sodant directement le phosphite dialcoylique par du sodium à l'ébullition du benzène. La réaction se manifeste par la précipitation de l'halogénure de sodium qui est complète au bout de 3 à 4 heures. Après refroidissement, le sel alcalin est éliminé par un lavage à l'eau soigné, le benzène est chassé par distillation sous vide; on hydrolyse ensuite le groupement phtalimide et les fonctions esters par une ébullition de 12 heures en milieu chlorhydrique concentré. L'acide phtalique

[1] G. Kosolapoff, *J. amer. chem. Soc.*, 67, 1945, pp. 2259-2260.

insoluble est essoré et le filtrat évaporé au bain-marie. L'acide sirupeux ainsi obtenu est purifié par l'intermédiaire de son sel neutre d'argent, qui est soluble dans l'eau, alors que le chlorure et le phosphite précipitent. Comme cet acide est extrêmement hygroscopique, après l'avoir séché à la lampe infrarouge, il est nécessaire de le conserver, soit au dessiccateur ou en tube scellé, soit sous la forme de sels métalliques (Na, Ba, Zn, suivant les cas).

Au cours du présent travail, j'ai utilisé, comme halogénures, des dérivés bromés et l'agent de phosphonation a été le phosphite dibutylique et monosodique. De cette manière furent préparés les acides $H_3\overset{+}{N}-(CH_2)_n-PO_3H$ à 2, 4, 5 et 10 carbones.

L'acide amino-2 éthane phosphonique $C_2H_8O_3NP$, particulièrement hygroscopique, rigoureusement insoluble dans les solvants non polaires, très soluble dans l'eau, dont il peut être précipité par l'alcool. Les sels alcalins et alcalinoterreux sont hygroscopiques, le sel de zinc l'est beaucoup moins.

Pas de point de fusion, se carbonise avant de fondre à partir de 250°.

L'acide amino-4 butane phosphonique $C_4H_{12}O_3NP$, légèrement hygroscopique, un peu soluble dans l'alcool. F 133°-134°.

L'acide amino-5 pentane phosphonique $C_5H_{14}O_3NP$, corps pâteux, assez soluble dans l'alcool, a été conservé sous forme de sel neutre de baryum, qui cristallise dans l'eau.

L'acide amino-10 décane phosphonique $C_{10}H_{24}O_3NP$, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; de consistance pâteuse. F 35°-36°.

Deuxième méthode opératoire. — A partir des bromhydrates de bromoalcoylamines. La phosphonation se fait également au moyen de phosphite dialcoylique et monosodique dont on utilise une quantité double afin de neutraliser l'acide bromhydrique. La fonction amine primaire ne se sode pas, comme on aurait pu le craindre, aux dépens de l'agent de phosphonation. Les traitements ultérieurs sont les mêmes que dans la méthode précédente; l'avantage du procédé est la possibilité d'obtenir l'aminophosphonate dialcoylique et de le purifier par distillation. Cette méthode, utilisée pour préparer l'acide amino-2 éthane phosphonique à partir du bromhydrate de brométhylamine, a permis de distiller l'ester dibutylique, Eb_{25} 134-135°.

L'acide correspondant a été identifié avec l'échantillon préparé à partir du brométhylphtalimide; les rendements sont du même ordre.

Méthodes particulières. — 1° Synthèse de l'acide aminométhane phosphonique CH_6O_3NP. Cet acide a été préparé d'après un brevet de J. Pikl [2] : hydrolyse du produit obtenu par action du trichlorure de phosphore sur le méthylolacétamide. La purification décrite dans le brevet n'est pas suffisante, car elle fournit un produit renfermant du chlorure d'ammonium. La destruction de ce chlorure peut se faire par ébullition en milieu alcalin; la solution est

---

(2) *U. S. P.*, **2, 328, 358**, 31 août 1943.

ensuite acidifiée, concentrée, et l'on précipite l'acide à l'état d'huile par l'alcool. Cet acide, très légèrement hygroscopique, cristallise par dessiccation, F > 300°.

2° Synthèse de l'acide amino-10 décane phosphonique. J'ai obtenu cet acide aminé à partir de l'undécanoïque phosphonique-11 traité par l'acide azothydrique, vers 45°, dans l'acide sulfurique à 66° Bé, en présence de chloroforme; le carboxyle est remplacé par une fonction amine primaire ([3]). Les rendements sont mauvais, de l'ordre de 20 %. L'acide obtenu a le point de fusion déjà indiqué : 35-36°. L'undécanoïque phosphonique-11 se prépare avec un très bon rendement par phosphonation du bromo-11 undécanoate d'éthyle et hydrolyse. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant. F 110°-111°.

Tous ces nouveaux acides aminés donnent des sels acides et des sels neutres. Les sels alcalins et les sels d'argent sont tous solubles dans l'eau. La composition de ces acides a été vérifiée par l'analyse : dosage de l'azote (Kjeldahl) et du phosphore (Marie). On les identifie mal par les méthodes habituelles, en raison de leur hygroscopicité et de leur difficulté de cristallisation, mais leur titrage électrométrique met aisément en évidence les deux fonctions acides et la fonction amine. Bien qu'on ne les ait jamais isolés à partir de produits naturels, ces acides sont stables et leur synthèse ne présente par de difficultés particulières.

GÉOLOGIE. — *Les plis triasiques de la couverture septentrionale du dôme de Barrot (Alpes-Maritimes).* Note de M. **Pierre Bordet**, présentée par M. Charles Jacob.

Des recherches géologiques de détail entreprises sur les affleurements triasiques qui bordent vers le N le dôme permien de Barrot m'ont permis de mettre en évidence une structure en plis déversés ou couchés au SW, qui n'affecte que l'épaisse série dolomitique encadrée de cargneules constituant la partie supérieure du Trias ([1]). Vers le S apparaissent les niveaux siliceux de la base du Trias et le Permien ployés en une vaste coupole à plongement périclinal (dôme de Barrot), dont la voûte n'est affectée que de quelques failles de tassement, tandis que, vers l'W, le N et l'E, toute la série disparaît sous une couverture tranquille de Jurassique inférieur.

Ayant achevé l'étude des affleurements de la région de Guillaumes et de Beuil, je puis apporter certains renseignements complémentaires sur ces accidents.

([3]) M. Oesterlin, *Z. angew. Chem.*, 45, 1922, pp. 536-537.

([1]) P. Bordet, *Sur les dislocations du Trias au nord du dôme de Barrot* (*Comptes rendus*, **217**, 1943, p. 485).

Les affleurements triasiques se trouvent divisés en deux régions – celle de Guillaumes et de Péone à l'W, celle de Beuil à l'E ([2]) — par une avancée vers le S de la couverture jurassique jusqu'à la Tête du Sapet, au S de Valberg (Col du Quartier). Se raccordant à celle-ci par une flexure brusque, on voit une masse considérable et presque circulaire de schistes bleus oxfordiens, limités par des failles, s'insérer au milieu de la série triasique (accident oxfordien de Valberg formant la crête entre le vallon d'Amignon et Barzès).

Au N de cet accident, on peut reconnaître un premier système de cinq anticlinaux couchés (1 à 5), se chevauchant les uns les autres de manière quelque peu désordonnée dans la région de Péone, èt orientés sensiblement NE-SW; deux d'entre eux seulement sont visibles jusque dans la région de Guillaumes (3 et 4).

Par exception, le plus septentrional (1) affecte la série jurassique ([3]). Réduit à une mince bande de cargneules encadrées de Lias, il se poursuit sans interruption vers le NE à travers l'Oxfordien du vallon de l'Isclas, jusqu'à la Tête de Ciamia, au revers de laquelle il se raccorde avec les larges affleurements de la région de Vignols.

Au S de l'accident de Valberg, existe un deuxième système de cinq plis (6 à 10) : leurs axes sont orientés NW-SE, c'est-à-dire à peu près perpendiculairement aux précédents; ce sont eux qui constituent les sommets de Drécia de Forcia, Raton, Courbaissa et Pra dont j'ai déjà donné la description ([1]).

La rencontre de ces deux systèmes de plis se fait dans la région de Guillaumes : le premier (6) s'écrase et disparaît sous le plis inférieur du système précédent (4); le second (7) semble l'encapuchonner (versant E de la montagne de Sause); les trois autres, redressés à la verticale, tournent progressivement à angle droit et après avoir traversé la vallée du Var au S de Guillaumes, ils se dirigent vers le SW en direction de Villeplane, où ils sont suivis par plusieurs autres plis de même style.

A l'E de l'accident de Valberg, on constate un plus grand développement vers le S de la couverture jurassique; le Trias lui-même semble localement moins fortement plissé, ce qui est peut-être dû seulement à un notable épaississement de la série dolomitique.

Au NE de Beuil apparaît localement la charnière d'un anticlinal orienté NW-SE; puis, à l'ouest de Laune, on distingue deux petits bombements orientés presque NS; plus au Sud, deux plis successifs à l'axe EW sont coupés par le ravin de Ciallandre; seul, le plus méridional traverse la vallée du Cians à la hauteur du moulin de Beuil où il apparaît nettement déversé; un autre pli de même style doit encore exister plus au Sud.

On voit que la direction de ces divers accidents est extrêmement irrégulière : elle change brusquement de l'un à l'autre, varie du NW-SE au NE-SW; les déversements semblent d'importance très variable, et dans certains cas les recouvrements peuvent dépasser un kilomètre (Drécia de Forcia). Les terminaisons brusques par écrasement d'un pli sous le front d'un autre d'orientation différente se rencontrent plusieurs fois.

Au total, ce dispositif évoque à plus d'un titre celui d'une étoffe irrégulièrement plissée et froissée autour d'une masse résistante qui, dans le cas présent, serait constituée, non par le sommet, mais par la bordure occidentale du dôme de Barrot.

([2]) *Renseignements topographiques des plans directeurs au* 1/20000, *feuilles de Saint-Étienne-de-Tinée,* 5 et 6, Puget-Théniers, 1 et 2.

([3]) P. Fallot, *Feuilles de Puget-Thénier et de Saint-Étienne-de-Tinée au* 1/50000. (*Bull. Carte Géol. Fr.*, n° 216, 45, 1944, p. 225).

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action des tissus végétaux sur le* pH *des milieux dans lesquels ils sont cultivés*. Note [1] de M. **Roger Gautheret**, présentée par M. Joseph Magrou.

Les chercheurs qui ont étudié l'action du pH sur le développement de racines isolées cultivées *in vitro* ont déjà constaté que la réaction ionique du milieu nutritif varie au cours de la culture (White, Robbins, Malyschev). Hildebrandt, Riker et Duggar, travaillant sur des tissus tumoraux de Tabac et de Soleil ont constaté, au cours de leurs expériences, que le pH du milieu tendait vers la neutralité. Nous avons observé un phénomène analogue au cours de nos essais de culture de tissus de Carotte [2]. Cette neutralisation du milieu, provoquée par les tissus, pourrait, si elle est rapide, expliquer l'absence d'optimum que nous avons remarquée en étudiant l'action du pH sur leur prolifération [2]. Pour cette raison, nous avons étudié avec soin l'action qu'exercent les tissus de Carotte sur le pH des milieux de culture.

Nous avons préparé une série de tubes renfermant l'un de nos milieux de culture habituels (Knop dilué de moitié, additionné de gélose, glucose, vitamine B1, cystéine et acide indol-acétique). Certains de ces tubes ont reçu des fragments de tissus pesant en moyenne 140 à 200^{mg} provenant de la souche de Carotte que nous entretenons depuis 1937. D'autres n'ont pas été ensemencés. Les tubes étaient placés à l'obscurité dans un récipient privé de gaz carbonique par de la chaux sodée.

Nous avons mesuré périodiquement le pH des milieux d'un certain nombre de tubes. Le graphique ci-contre résume les résultats de cette expérience. Il montre que les tissus modifient le pH des milieux en l'ajustant à une valeur un peu inférieure à la neutralité.

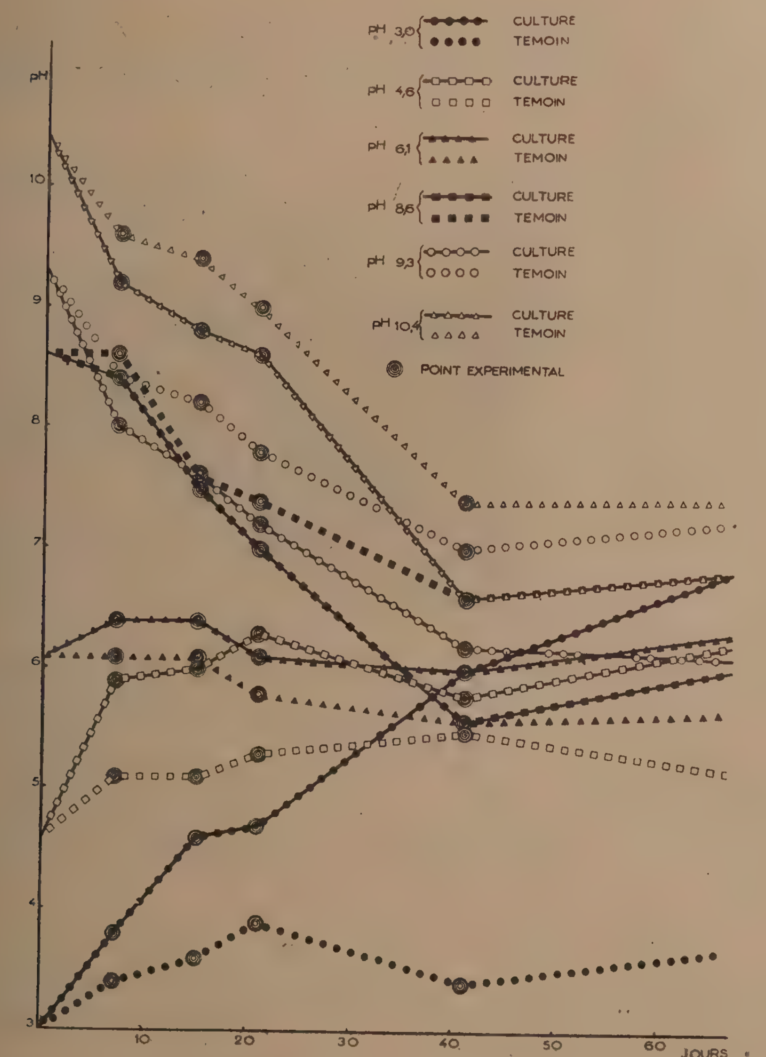
En comparant chaque courbe continue qui représente les variations de pH des milieux ensemencés avec des tissus avec la courbe discontinue correspondante qui indique les variations de pH des témoins, on constate que le pH d'un milieu tend spontanément vers la neutralité. Mais les variations du pH de ces témoins ne sont importantes que dans le cas de milieux primitivement alcalins. On peut remarquer aussi que la part qui revient aux tissus dans les modifications du pH du milieu de culture est considérable s'il s'agit d'un milieu acide, et minime dans le cas où le substrat est alcalin.

Nous avons répété cette expérience en utilisant un milieu six fois plus concentré en sels que le milieu précédent (Knop concentré trois fois au lieu de Knop dilué de moitié). Ce nouvel essai nous a fourni des résultats analogues; mais, conformément à ce qu'on pouvait prévoir, l'amplitude des variations dues

[1] Séance du 3 février 1947.

[2] Action du pH sur le développement des cultures de tissus de Carotte (*C. R. Soc. Biol.*, séance du 11 janvier 1947).

aux tissus a été plus faible. Par contre, nous avons constaté avec surprise que les variations des milieux témoins étaient presque aussi importantes que dans la première expérience.



Variations spontanées du pH de milieux nutritifs (courbes discontinues) et modifications correspondantes provoquées par des tissus de Carotte (courbes continues).

Pour finir, nous avons mesuré le pH de tissus normaux de Carotte et de tissus de notre souche cultivés dans un milieu dont le pH primitif était de l'ordre de 5. Ces mesures furent faites au moyen d'une électrode de verre reposant sur une section des tissus ou baignant dans la bouillie obtenue par broyage. Nous avons obtenu des valeurs de pH oscillant aux alentours de 5,4.

Ces expériences montrent, en résumé, que les tissus de Carotte cultivés *in vitro* ont tendance à amener le pH du substratum à une valeur un peu supérieure à leur propre pH.

PHYTOGÉOGRAPHIE. — *De la présence d'un* Fagopyrum *sur les montagnes de l'Ouest africain.* Note de M. **Henri Jacques-Félix**, présentée par M. Roger Heim.

Le genre *Fagopyrum*, pris dans son sens strict (*Eufagopyrum* de Gross) ([1]), compte tout au plus dix espèces, toutes asiatiques, surtout chinoises et ne dépassant pas vers l'Ouest le plateau du Pamir.

Seuls, *F. tataricum* Gaertn. et surtout *F. esculentum* Moench. ont été répandus par la culture en diverses régions de l'Hémisphère Nord où ils se naturalisent parfois.

La découverte récente, faite par nous, sur les monts Bambutos au Cameroun, d'une plante que nous croyons devoir rapporter au genre *Fagopyrum* ([2]), pose le problème d'une origine et d'une migration que la présence bien connue d'une flore holarctique sur le massif ne suffit pas à expliquer.

Les données sur cette espèce sont les suivantes : *a.* sa morphologie voisine de celle des espèces du genre *Fagopyrum*; *b.* son endémisme apparent très restreint; *c.* son éloignement du centre de son origine présumée; *d.* ses semences zoochores.

Notre plante se rapproche des espèces connues du genre *Fagopyrum* par l'ensemble de ses caractères et, en particulier, par ceux, fondamentaux, de son embryon; elle s'en éloigne par l'absence de glandes interstaminales et, aussi, par ses akènes fortement armés sur les angles de longues soies crochues.

En raison de l'immigration récente de cette plante dans la région (cas général de tous les éléments orophiles des hauts sommets de l'Afrique tropicale) ([3]), en raison de la zoochorie des semences qui insiste dans le même sens, en raison des caractères présentés, nous en induisons que l'identité de ceux-ci et de ceux des espèces asiatiques de *Fagopyrum* n'est pas fortuite, mais dénote une parenté certaine. Malgré un isolement géographique insolite, nous considérons que notre plante est issue de la souche *Fagopyrum* et nous la rapportons à ce genre sous le nom de *F. ciliatum*.

([1]) H. Gross, *Remarques sur les Polygonées de l'Asie orientale* [*Bull. de Géogr. Bot.* (Monde des Plantes), **23**, 1913, n° **278**, p. 20].

([2]) H. Jacques-Félix, *Description d'un Fagopyrum africain* (*Bull. Mus., Paris*, **18**, 1946, n° 5).

([3]) A. Chevalier, *Le peuplement végétal des montagnes de l'Ouest africain* (*Mém. Soc. Biog.*, 1928, pp. 221-229).

Il ne nous semble pas opportun de tenir compte des légères dissemblances de caractères constatées et de détacher cette plante du genre *Fagopyrum* en fondant un genre nouveau. Ceci masquerait une réelle communauté phylogénique et un intéressant cas de migration. De même, l'attribuer à l'immense genre *Polygonum* (auquel on a rattaché parfois le genre *Fagopyrum*) serait trahir le but de la classification et retirer toute assise aux recherches de biogéographie.

Si l'identité phylogénique nous paraît hors de doute, le processus de la migration restera hypothétique tant que l'espèce, ou une espèce alliée, n'aura pas été trouvée sur le parcours ou dans le berceau même du genre.

Au préquaternaire, la flore asiatique a envahi l'Europe et amené de nombreux éléments jusque dans le domaine où on les retrouve encore.

Il n'est pas interdit de penser que le genre *Fagopyrum*, ayant la région Angarienne pour origine, se soit, à cette période, largement étendu vers l'Ouest par une série de formes évolutives progressivement différenciées de celles d'Asie, et dont notre *Fagopyrum ciliatum* serait l'extrême.

Celui-ci, parvenu par le Turkestan et le Taurus jusqu'en Asie Mineure à l'époque des glaciations, se serait trouvé dès lors sur la voie classique de migration de la flore holarctique vers le Sud. Par la chaîne arabique et le massif abyssin, il aurait atteint les montagnes de l'Ouest africain.

Il n'est peut-être dû qu'aux lacunes de nos investigations floristiques de ne connaître qu'une aire restreinte à cette espèce ; toutefois il est plus probable qu'elle est bien disparue des points où elle a pu exister.

Les transports passifs, grâce aux dispositifs des akènes, ont dû jouer un grand rôle dans la migration en la faisant procéder par bonds considérables, diminuant le nombre de relais indispensables.

On serait tenté de dire que c'est peut-être grâce à de tels transports et à d'heureuses circonstances que ce *Fagopyrum* doit de n'avoir pas été détruit par les glaciations, alors que tant d'éléments holarctiques l'ont certainement été et sont disparus à jamais parce que mal armés pour une extension rapide.

ZOOLOGIE. — *Note sur la biologie d'un Crapaud vivipare* Nectophrynoïdes occidentalis *Ang*. Note de MM. **Fernand Angel** et **Maxime Lamotte**, présentée par M. Maurice Caullery.

Nous avons précédemment signalé (¹) divers caractères morphologiques et biologiques d'un curieux Amphibien anoure, *Nectophrynoïdes occidentalis* Ang, découvert par l'un de nous (²), en 1942, sur les crêtes du massif montagneux

---

(¹) *Comptes rendus* **219**, 1644, p. 370 et *Ann. Sc. Nat. Zoologie*, 6, 1944, pp. 63-89.
(²) Première mission Lamotte, 1942.

guinéen du Nimba. L'espèce se montrait remarquable par sa viviparité, exceptionnelle chez un Anoure; de plus l'absence de mâles, sur un lot pourtant assez important de 30 individus capturés, laissait sans solution le problème de la fécondation et suggérait même la possibilité d'un développement parthénogénétique. L'intérêt de la question a conduit l'un de nous à retourner sur les lieux de capture ([3]); ces nouvelles recherches ont amené la découverte de mâles et du mode de fécondation, et l'étude des individus récoltés aux diverses époques de l'année apporte quelques précisions sur la biologie de ce Crapaud.

L'aire totale de la station n'atteint pas 20^{km^2}; elle est entièrement située au-dessus de 1200^m. Cette limite d'altitude, très nette, ne correspond à aucune modification de la végétation, mais semble déterminée uniquement par des exigences climatiques assez strictes; les *Nectophrynoïdes* ne vivent en effet que dans une atmosphère très humide, comme en offrent les crêtes du Nimba, continuellement enveloppées de nuages durant la saison des pluies. En saison sèche, de décembre à mars, ils disparaissent complètement et ne reparaissent qu'après les premières tornades régulières de mars; ils sont alors d'emblée abondants. C'est d'avril à juin qu'avaient été effectuées les premières récoltes, qui ne renfermaient que des femelles, presque toutes gravides et portant des embryons plus ou moins avancés. Les naissances s'échelonnent entre juin et le début d'août; après cette période on trouve des individus *des deux sexes*, à tous les stades de développement. Les femelles, qui sont en grande majorité, sont toutes sans embryons. La pigmentation des mâles est légèrement plus sombre; la base de leur pouce est renflée et porte des excroissances nuptiales épineuses de couleur foncée. L'existence de mâles pose le problème de la fécondation, qui doit obligatoirement être interne, puisqu'il y a viviparité.

Il nous a été donné d'observer plusieurs fois l'accouplement, qui a lieu le plus souvent la nuit. Il est du type axillaire et sa particularité essentielle est l'accolement des cloaques du mâle et de la femelle, sans intervention d'organe copulateur. La partie supérieure du cloaque du mâle, formant un léger bourrelet, plus ou moins turgescent, contribue seulement à mieux obturer le pourtour des deux conduits réunis. Ce mode d'imprégnation des ovules, tout à fait exceptionnel pour un anoure, diffère à la fois de celui des Urodèles, par spermatophore, et de celui des Gymnophiones et du genre *Ascaphus*, avec organe intromittant.

L'abouchement des cloaques n'est rendu possible que par des dispositions anatomiques particulières, qui diffèrent notablement dans les deux sexes. En effet, tandis que le cloaque est relativement dorsal et rapproché de la pointe du coccyx chez la femelle, il se trouve au contraire situé ventralement et dirigé vers le bas chez le mâle.

([3]) Deuxième mission Lamotte 1946.

Chaque testicule, dont l'aspect général rappelle celui de la Grenouille, se présente sous la forme d'une masse ovalaire irrégulière, fortement pigmentée, surmontée d'un corps adipeux volumineux. Les éléments de la lignée germinale sont groupés en cystes, délimités par de minces travées conjonctives doublées d'une assise de cellules aplaties à noyau très chromatique. Intercalées entre les cellules conjonctives, se trouvent des cellules de Sertoli, sur lesquelles viennent prendre appui les spermatozoïdes, réunis en faisceau. A la période de maturité sexuelle, la majeure partie des cystes est occupée par d'épais bouquets de spermatozoïdes, entre lesquels on distingue de petites plages arrondies, contenant les spermatocytes de premier et deuxième ordre, groupés en pseudo-acini.

Neuf mois s'écoulent entre l'accouplement (septembre-octobre) et les naissances (juin-juillet); comme le développement embryonnaire semble ne durer que quatre mois environ, on peut se demander s'il y a, au début, mise en réserve du sperme, ou arrêt précoce du développement pendant quelques mois. Le développement post-embryonnaire, de la naissance à l'âge adulte, est rapide; il dure environ trois mois, jusqu'en septembre-octobre, est accompagné de modifications importantes de la livrée pigmentaire, d'où disparaissent les dessins juvéniles, apparus très tôt chez l'embryon.

A des caractères écologiques très spéciaux, le *Nectophrynoïdes occidentalis* joint donc une biologie sexuelle particulièrement originale, qui allie la viviparité vraie à une fécondation interne, avec accouplement de type unique chez les Batraciens, par simple accolement des cloaques, sans spermatophore ni organe intromittant.

ZOOLOGIE. — *Étude morphologique du cerveau de* Nephthys Hombergii *Audouin et M. Edw. et* N. cæca F. (*Annélides Polychètes*). Note de M. **François Rullier**, présentée par M. Charles Pérez.

Cette Note a pour objet de jeter quelque lumière sur les assertions contradictoires de plusieurs auteurs concernant le cerveau de *Nephthys Hombergii* et *N. cæca*.

A. *Nephthys Hombergii.* — De Quatrefages ([1]) décrit et figure un cerveau constitué de deux parties distinctes : l'une inférieure, en forme de trapèze, l'autre faisant un pont de sept ganglions au-dessus de la première.

Claparède ([2]) ne retrouve pas l'étonnant pont nerveux signalé par de Quatrefages. Il se contente d'ailleurs d'observer le cerveau par transpa-

([1]) *Mémoire sur le syst. nerv. des Annélides* (*Ann. sc. Nat.*, 3e série, 14, 1850, p. 332; pl. IX, *fig.* 2).

([2]) *Les Annélides Chétopodes du Golfe de Naples*, 1868, p. 179; pl. XVI, *fig.* 1.

rence, et il en donne une mauvaise figure qui ne se rapporte ni à *Nephthys Hombergii*. ni à *N. cæca*; mais tient un peu des deux.

Pruvot ([3]) arrive à une description beaucoup plus exacte, signalant en outre l'origine double des connectifs œsophagiens.

De Saint-Joseph ([4]) ne donne, lui aussi, qu'une figure d'un animal vu par transparence, et sur laquelle on ne voit guère que la partie postérieure du cerveau. Il ne décrit pas celui-ci, s'en rapportant au travail de Pruvot.

C'est ce que je ferai aussi, en précisant : 1° que l'extrémité postérieure du cerveau possède une double pointe dont je signalerai l'homologue chez *N. cæca* et 2° qu'à la partie antérieure, très peu en arrière des racines du collier œsophagien, partent deux nerfs nucaux insérés en pleine masse du cerveau. Personne ne les avait notés, bien que Claparède, Pruvot, de Saint Joseph et Racovitza ([5]) aient parlé de la petite cupule que forme leur épanouissement sur le tégument de l'animal, un peu en arrière des yeux. Ils existent également chez *N. cæca*, *N. cirrosa*. *Ehlers*, et *N. Hystricis* Mac Intosh, et y occupent la même position.

Le cerveau de *N. Hombergii* est donc constitué d'une masse nerveuse unique d'où part le collier œsophagien. Ceci est très général dans ce groupe. Le pont nerveux signalé par de Quatrefages n'est qu'une bande musculo-conjonctive tendue au-dessus du cerveau et lui ressemblant beaucoup comme coloration. La méthode des coupes permet de trancher immédiatement la difficulté.

Il est vrai que de Quatrefages prétendait avoir étudié *N. bononensis* (= *N. cæca*. Fabr.) et non *N. Hombergii*; la description de *N. cæca* qui va suivre montrera qu'il ne pouvait pas en être ainsi. Il a décrit *N. Hombergii*, mais assez mal.

B. *Nephthis cæca*. — Ehlers ([6]) représente le cerveau de *N. cæca* comme formé d'une masse antérieure carrée à laquelle fait suite vers l'arrière un double appendice cylindrique volumineux. Ceci est parfaitement exact et si Pruvot « ne s'accorde nullement avec Elhers », c'est qu'il n'a pas eu de *N. cæca* entre les mains, mais une autre espèce. Schack ([7]) confirme d'ailleurs la description d'Ehlers et donne trois figures de coupes microscopiques qui justifient son assertion. Les deux longs diverticules postérieurs n'auraient pas échappé à la sagacité de Quatrefages s'il avait examiné *N. cæca*. J'ai retrouvé ceux-ci. Ils sont

---

([3]) *Recherches anatomiques et morphologiques sur le système nerveux des Annélides Polychètes*. Thèse, 1885, p. 21.

([4]) *Annélides Polychètes des côtes de Dinard* (*Ann. sc. Nat. Zool.*, 7e série, **17**, 1894, p. 15, pl. I, *fig.* 1).

([5]) *Le lobe céphalique et l'encéphale des Annélides Polychètes*. Thèse, 1896, p. 122.

([6]) *Die Borstenwürmer*, 1868, p. 610, pl. XXIII, *fig.* 31.

([7]) *Anatomisch-histologische Untersuchung von* Nephthys cæca, 1886, p. 30, *fig.* 24 (A. B. C.).

constitués, comme l'indique Schack, de grosses cellules, très différentes de celles qui constituent le reste du cerveau. Je me propose d'en étudier l'histologie dans un prochain travail.

Dès aujourd'hui, je voudrais signaler que ces lobes postérieurs existent chez toutes les Nephthys que j'ai étudiées. Ils sont très longs chez *N. cæca*, moins développés chez *N. cirrosa* et très courts chez *N. Hombergii* et *N. Hystricis*. Il y a donc tous les termes de passage.

Cette Note montrera une fois de plus l'extrême utilité d'une détermination exacte des animaux, et le bienfait des faunes précises qui permettent d'y arriver.

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Inhibition de l'adaptation enzymatique chez une Bactérie* (E. coli) *infectée par un bactériophage*. Note de MM. **Jacques Monod** et **Élie Wollman** présentée par M. Joseph Magrou.

D'après des résultats récents il semble que les bactéries infectées par un ou plusieurs corpuscules bactériophages soient inhibées dans leur multiplication. [Luria et Delbrück ([1]); Cohen et Anderson ([2])].

Les causes et la nature même de cette inhibition sont inconnues. On peut se demander si le bactériophage n'aurait pas la propriété d'inhiber la synthèse de certains constituants spécifiques, en particulier la synthèse de certains enzymes. C'est ce que nous avons entrepris de vérifier. Nous ne donnons ici qu'un résumé préliminaire de nos observations qui seront publiées par ailleurs ([3]).

Nous avons utilisé une souche d'*E. coli* [souche « B » des auteurs américains ([4])], cultivée en milieu synthétique. Les suspensions bactériennes utilisées étaient carencées en aliment carboné suivant la technique décrite par Monod et Audureau ([5]). Le bactériophage employé (φ^{II}) a été isolé par Wollman ([6]).

On sait que chez la plupart des souches de *E. coli*, certains glucides (glucose) sont attaqués par des enzymes « constitutifs », d'autres (lactose, xylose) par des enzymes strictement adaptatifs [Karström ([7]); Monod ([8])]. Nos expériences ont consisté à comparer : 1° la multiplication du bactériophage; 2° la lyse;

([1]) *Arch. Biochem.*, **1**, 1942, p. 207.
([2]) *J. Exp. Med.*, **84**, 1946, p. 511.
([3]) *Ann. Inst. Pasteur* (en préparation).
([4]) V. Delbrück, *Biol. Rev.*, **21**, 1946, p. 30.
([5]) *Ann. Inst. Pasteur*, **72**, 1946, p. 868.
([6]) *Ibidem* (à l'impression.)
([7]) *Erg. Enzymforsch.*, **7**, 1937, p. 350.
([8]) *Recherches sur la croissance des cultures bactériennes*, Paris, 1942.

3° l'intensité respiratoire, dans des suspensions de bactéries carencées, préalablement infectées par le phage, puis mises en présence de glucose ou de lactose.

Le bactériophage était ajouté à la suspension bactérienne en proportions calculées de façon à obtenir, en 10 minutes, l'adsorption de 5 à 10 bactériophages par bactérie, en moyenne. Dans ces conditions la proportion de bactéries non infectées est négligeable.

Les principaux résultats peuvent être résumés comme il suit :

I. *La multiplication du bactériophage* ne se produit pas dans les suspensions carencées, non additionnées de glucose. Elle se produit au contraire (après une phase latente de durée variable suivant les conditions) dans les suspensions additionnées de glucose. *Elle ne se produit pas* dans les suspensions additionnées de lactose.

II. La lyse, évaluée par mesure de la densité optique, est rapide dans les suspensions additionnées de glucose. Elle ne se produit pas en l'absence de substrat carboné. Elle ne se produit pas non plus, même après trois ou quatre heures à 37°, dans les suspensions additionnées de lactose, à moins que les Bactéries n'aient été adaptées au lactose *avant* l'infestation par le bactériophage. Dans ce cas elle est aussi rapide ou presque qu'en glucose. Cependant l'adaptation au lactose des Bactéries *non infectées* par le bactériophage se produit en une heure environ, à en juger par la croissance des cultures.

III. *L'intensité respiratoire* des suspensions infectées a été mesurée dans l'appareil de Warburg. En présence de *glucose*, on observe une consommation de O_2 intense dans les quinze minutes suivant l'addition du substrat, puis une chute brutale de l'intensité respiratoire, qui se stabilise à 5 % environ de l'intensité de début. Au contraire, l'intensité respiratoire des suspensions infectées additionnées de *lactose* n'est pas plus élevée que la respiration de base en l'absence de substrat. Elle ne manifeste ni augmentation, ni diminution sensible, même après trois ou quatre heures d'expérience. Avec les suspensions *non infectées* mises en présence de lactose, l'intensité respiratoire, très faible au début, augmente rapidement après environ une heure à 37°.

Nous avons obtenu des résultats analogues avec le xylose, autre glucide attaqué par un enzyme adaptatif.

Ces résultats indiquent que lorsqu'une suspension bactérienne, préalablement infectée par un bactériophage, est mise en présence d'un substrat carboné attaqué par un enzyme constitutif (glucose), on observe la multiplication des bactériophages, la lyse de la suspension, et parallèlement à la lyse, une baisse brutale de l'intensité respiratoire.

Au contraire, si la même suspension est mise en présence d'un substrat carboné attaqué par un enzyme adaptatif (lactose), *tout se passe comme si aucun*

substrat n'avait été ajouté. En effet, s'il y avait adaptation enzymatique, on devrait observer d'une part la lyse, d'autre part une augmentation, puis une baisse de l'intensité respiratoire.

Nous ne pouvons, dans un exposé aussi bref, discuter l'interprétation de ces faits. Ces expériences indiquent que l'adaptation enzymatique, c'est-à-dire la synthèse ou au moins l'activation de certains enzymes paraissent impossibles chez les bactéries infectées par le bactériophage.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Réduction des nitrates par les microbes du groupe* Bacillus subtilis *en aérobiose et en anaérobiose.* Note (¹) de MM. **Maurice Lemoigne** et **Raymond Gavard**.

L'*Escherichia coli* (*Bacterium coli*) réduit les nitrates en nitrites et, grâce à cette réduction, peut se développer en anaérobiose. Au contraire, les bacilles du groupe *Bacillus subtilis* ne peuvent pas vivre en l'absence d'oxygène, même en présence de nitrate, qu'ils peuvent cependant réduire (²).

Des expériences nouvelles, faites avec le bacille qui nous a servi dans le travail précédent, nous ont permis de préciser un peu les rapports qui existent entre la réduction des nitrates et l'utilisation de l'oxygène libre chez les aérobies.

Dans le premier essai que nous citerons, nous avons fait agir sur du nitrate, des Bacilles lavés et homogénéisés dans un milieu minéral glucosé, tamponné à pH 7,3. Cette émulsion est maintenue à 31°, dans des conditions d'aérobiose ou d'anaérobiose. Toutes les manipulations ont été faites avec les précautions habituelles pour éviter une contamination, et l'examen microscopique a permis de vérifier que jusqu'à la fin de l'essai, les émulsions microbiennes sont restées bactériologiquement pures.

Les résultats, exprimés en milligrammes, se rapportent à 100^{cm^3} de milieu initial. La teneur en azote nitrique, au début, était de 117^{mg}.

	Conditions d'aérobiose.			Conditions d'anaérobiose.		
Durée en heures	0.	14,30.	38.	0.	14,30.	38.
N organique des Bacilles	4	12	43	4	10	12
N nitreux	0	0	1	0	27	75
N ammoniacal	0	—	60	0	—	18

En aérobiose il y a eu une culture abondante et malgré l'aération intense, tout l'azote nitrique (sauf 15^{mg}) a été réduit en azote organique et en azote ammoniacal. En anaérobiose, au contraire, le développement initial s'arrête

(¹) Séance du 23 décembre 1946.
(²) M. Lemoigne, R. Desveaux et R. Gavard, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 215.

28.

rapidement. Cependant presque tout l'azote nitrique s'est transformé en azote nitreux et en azote ammoniacal. Les nitrites s'accumulent dans le milieu.

Dans une autre série d'expériences, au lieu de faire agir sur le nitrate une quantité notable de Bacilles lavés, nous avons ensemencé un milieu minéral nitraté et glucosé et cultivé le Bacille dans des conditions d'aérobiose et d'anaérobiose. La teneur initiale en azote nitrique était de 126^{mg} par 100^{cm^3}.

	Culture aérobie.			Culture anaérobie.		
Durée en heures	48.	72.	120.	48.	72.	120.
Examen microscopique	(*a*)	(*a*)	(*b*)	(*c*)	(*c*)	(*d*)
Matière sèche des bacilles	407	481	187	61	63	20
N organique des bacilles	40	41	29	3	3	1
N nitreux	0	3	0	58	57	62
N nitreux % de N nitrique initial	0	2,4	0	46	45	49

(*a*) nombreux bacilles; (*b*) bacilles et spores; (*c*) très rares bacilles; (*d*) rares débris de bacilles.

En aérobiose, tout l'azote nitrique (moins 2^{mg}) a été réduit en azote organique et en azote ammoniacal. La culture était très belle. En anaérobiose, un très léger développement s'est arrêté de suite. La petite masse microbienne produite, qui est insignifiante, a cependant permis de réduire près de 50 % du nitrate en nitrite qui s'accumule dans le milieu.

Ces résultats montrent qu'en aérobiose, le développement est intense et la réduction des nitrates est totale. On ne trouve que des traces de nitrites. En anaérobiose, un développement insignifiant est de suite arrêté malgré la réduction du nitrate en ammoniaque et en nitrite.

Dans une Note précédente, nous avons montré que si l'on augmente suffisamment la tension d'oxygène, on peut arrêter la croissance par inhibition du mécanisme d'utilisation du nitrate (cas de *Bacillus megatherium*) ([3]). En anaérobiose, le nitrate est réduit, c'est-à-dire que son oxygène sert d'accepteur d'hydrogène, mais c'est le système *activant* l'oxygène libre qui ne fonctionne plus. Ainsi, dans les Bacilles aérobies, les mécanismes qui utilisent comme accepteur d'hydrogène soit l'oxygène nitrique, soit l'oxygène libre, sont différents et non interchangeables, ayant sans doute des limites de potentiel d'oxydo-réduction qui ne sont pas les mêmes.

L. H. Stickland ([4]), par des procédés différents, était arrivé à une conclusion analogue avec un organisme facultatif, comme *Escherichia Coli*. En outre, contrairement à ce qui se passe avec *Escherichia Coli*, ici l'oxygène du nitrate ne peut remplacer complètement l'oxygène libre pour un développement normal de l'organisme.

([3]) M. Lemoigne, M. Croson et M. Le Treis, *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 1058.
([4]) *Biochem. Journ.*, **25**, 1931, p, 1543.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Variation de l'activité phosphatasique des tissus et organes du Rat au cours du rachitisme expérimental et de son traitement par le calciférol.* Note de M. **Raoul Lecoq**, présentée par M. Maurice Javillier.

Nous avons montré ([1]) que deux types de rachitisme expérimental typique peuvent être réalisés chez le Rat : l'un, proprement alcalosique, n'est obtenu que si les animaux sont maintenus à l'obscurité ; l'autre, proprement acidosique, se développe sans inconvénient chez les sujets maintenus à la lumière du jour (uviorésistance). Dans les conditions ci-dessus précisées, les lésions diaphyso-épiphysaires apparaissent très nettes au bout d'une semaine et, par la suite, s'extravasent en larges cupules.

Les régimes utilisés diffèrent peu l'un de l'autre, le premier (R. L.) répond approximativement au régime de Randoin et Lecoq ([2]) et le second (R 242) n'en diffère que par la suppression du lactate de calcium et le renforcement quantitatif du mélange salin 242 qui lui est normalement adjoint. Des résultats analogues s'observent d'ailleurs aussi bien quand le phénylpropionate de calcium (sel acidogène) remplace le lactate de calcium (sel alcalogène). Dans tous ces cas, on note dans les organes et tissus des animaux un déséquilibre acidobasique qui se traduit essentiellement par une évolution du pH des articulations fémoro-tibiales et des fèces dans le sens de l'alcalose ou de l'acidose.

En dépit de leurs origines en quelque sorte « opposées », ces deux types de rachitisme se montrent sensibles à l'action curative de la vitamine D, des doses quotidiennes de 25 γ de calciférol assurant en 7 à 10 jours la calcification des lésions osseuses.

Il nous a semblé intéressant de rechercher, dans un certain nombre de tissus et d'organes, le comportement de la phosphatase alcaline (celle que cliniquement l'on dose dans le sang humain) tant chez le Rat normal que chez les Rats rachitiques soumis ou non à l'action de la vitamine D. Pour ce faire, tissus et organes furent broyés avec du sable de mer lavé, puis épuisés avec de l'eau distillée ; sur le filtrat, le dosage de l'activité phosphatasique fut pratiqué suivant les méthodes habituelles, la proportion d'orthophosphates étant déterminée après addition de β-glycérophosphate de sodium et séjour de la préparation une heure à l'étuve à 37°C., et au pH 8,6, les phosphatases naturelles étant présentes ou précipitées préalablement par l'acide trichloracétique. Le phosphore libéré, dosé par la méthode de Bell et Doisy, est exprimé en milligrammes pour 100^g de tissu (unités Bodansky).

Les moyennes de nos déterminations, faites sur de jeunes Rats au régime

---

([1]) *Comptes rendus*, **212**, 1941, p. 938 ; **216**, 1943, p. 503 ; **222**, 1946, p. 1410 et *C. R. Soc. Biol.*, séance du 16 janvier 1947.

([2]) *C. R. Soc. Biol.*, **97**, 1927, p. 1277 ; R. Lecoq, *Rev. Pathol. comp. Hyg. gén.*, **43**, 1943, p. 230.

varié (témoins), sur des Rats de même âge maintenus 20 jours environ aux régimes R. L. (alcalosique) et R 242 (acidosique), et sur des Rats rachitisés ayant reçu de la vitamine D (calciférol) pendant 5 jours, se trouvent groupées dans le tableau ci-dessous.

Activité phosphatasique exprimée en unités Bodanski pour 100g (moy.).

	Régime varié.	R. L.	R. L. + D.	R 242.	R 242 + D.
Cerveau	2,7	4,1	3,6	3,7	3,7
Muscle	18,7	8,2	15,0	7,9	9,5
Cœur	9,8	9,7	9,8	8,0	6,0
Foie	6,1	23,0	24,9	7,8	13,1
Rein	204,8	348,7	284,7	143,3	160,4
Rate	8,9	54,2	64,0	17,5	20,7
Poumon	17,4	19,6	29,9	24,8	15,9
Articulation fémoro-tibiale	131,2	99,6	200,4	74,5	212,8
Os caudal	36,9	33,5	28,7	3,4	97,7
Intestin (cæcum)	38,4	80,7	74,5	16,3	13,4
Fèces	845,8	1077,7	1022,5	347,0	729,3

L'ensemble des résultats peut être interprété de la façon suivante :

Les modifications phosphatasiques du cerveau et du cœur sont pratiquement nulles. Pour la rate comme pour l'intestin, c'est surtout l'alcalinité ou l'acidité du régime qui font respectivement augmenter le taux de phosphatase dans ces organes. Pour le foie, l'alcalose du régime R. L. entraîne une élévation de la proportion de phosphatase, alors que l'acidose du régime R 242 reste sans effet; la vitamine D ne suffit pas à modifier ces troubles.

Dans le rein, l'articulation fémoro-tibiale et l'os caudal, il semble que l'action rachitigène du régime se manifeste nettement. Elle se traduit par une augmentation (R. L.) ou une diminution (R 242) de l'activité phosphatatique du tissu rénal, que la vitamine D ramène ensuite vers des taux normaux. L'articulation fémoro-tibiale, plus directement atteinte, montre une chute nette de l'activité phosphatasique quel que soit le régime réchitigène utilisé et l'adjonction de vitamine D entraîne une hypercorrection phosphatasique rapide. Très curieusement, les os de la queue n'apparaissent touchés que par le régime acidosique; la vitamine D entraîne d'ailleurs aussi dans ce cas une hypercorrection du trouble phosphatasique.

Le poumon, qui n'est que peu ou pas influencé par le régime, voit, sous l'action du calciférol, s'élever en milieu alcalosique le taux des phosphatases, alors que celui-ci diminue en milieu acidosique; ainsi la vitamine révèle le trouble inverse resté latent jusque-là.

Conclusions. — L'accroissement de l'activité phosphatasique du sérum sanguin, classiquement admise, trouve son explication dans la fuite concomitante

des phosphatases des parties osseuses lésées, devenues inaptes à fixer le calcium. Le calciférol entraîne rapidement une hypercorrection des phosphatases de l'os. L'augmentation ou la diminution des phosphatases des fèces et plus encore des phosphatases rénales apparaît en relation avec la nature alcalosique ou acidosique du rachitisme. L'adjonction de calciférol entraîne une diminution ou une augmentation corrective. La détermination du taux d'activité phosphatasique des féces et des urines pourrait sans doute apporter d'utiles renseignements sur la nature (acidosique ou alcalosique) des rachitismes cliniques.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Chromatographie et teneurs en iode thyroxinien et tyrosinien de la thyroglobuline.* Note de MM. **Charles Rivière**, **Gabriel Gautron** et **Maurice Thély**, présentée par M. Maurice Javillier.

Reprenant les travaux antérieurs effectués sur cette question, nous avons précisé que la thyroglobuline est bien une protéine qui contient tout l'iode de la glande, exception faite pour une très petite quantité d'iode lipidique.

La thyroglobuline se présente sous la forme d'une poudre parfaitement blanche, soluble dans l'alcool dilué (30 à 40 %) ou dans l'eau neutre ou alcaline, et légèrement soluble dans l'eau acide (pH 3). Elle est totalement précipitée de ses solutions par acidification à pH 5, par l'acétone, l'alcool fort, l'acide picrique, le sulfate d'ammonium à demi-saturation et par l'acide phosphotungstique.

Des précipitations partielles fractionnées et successives par ces divers réactifs, telles que nous les avons réalisées, nous avaient conduits à admettre que la protéine qui constitue ce corps est unique.

Les teneurs en iode thyroxinien et en iode non thyroxinien sont constantes à partir d'un même lot de glandes thyroïdes. Ces teneurs en iode de la thyroglobuline peuvent varier d'un lot de glandes au suivant, mais nous avons trouvé que le rapport entre l'iode de la thyroxine et l'iode de la diiodotyrosine de la thyroglobuline reste constant dans tous les cas.

Iode total de la thyroglobuline (%)........ 0^{g},400
Iode thyroxinien (%)........................ 0,160

$$\frac{\text{Iode total}}{\text{Iode thyroxinien}} = 2,5$$

Iode non thyroxinien (%)............ 0,240

$$\frac{\text{Iode thyroxinien}}{\text{Iode non thyroxinien}} = 0,67$$

Nous avons cependant réussi à réaliser pour la première fois l'analyse chromatographique de cette protéine et montré que la thyroglobuline n'est pas en

réalité un corps unique : elle est constituée par des fractions diversement iodées d'une même globuline.

Nous avons ainsi isolé de très faibles fractions qui présentent la composition suivante :

Iode total (%)	1,85 g	
Iode thyroxinien (%)	0,715	
		$\frac{\text{Iode total}}{\text{Iode thyroxinien}} = 2,59$
Iode non thyroxinien (%)	1,13	
		$\frac{\text{Iode thyroxinien}}{\text{Iode non thyroxinien}} = 0,64$

à côté de fractions presque totalement dépourvues d'iode.

Il est à noter que les rapports entre l'iode thyroxinien et l'iode non thyroxinien restent sensiblement constants. Il en résulte que la formation de thyroxine dans la glande thyroïde serait en étroit rapport avec celle de diiodotyrosine.

Nous avons alors réalisé l'ioduration artificielle de ces diverses thyroglobulines isolées par chromatographie et avons constaté la formation simultanée de thyroxine et de diiodotyrosine. Les rapports entre l'iode de chacun de ces acides aminés restent au début constants et égaux à ceux que nous avons trouvés dans les thyroglobulines naturelles.

Mais si l'ioduration est poussée plus loin, on constate, au-dessus d'une teneur en iode thyroxinien de 0,6 à 0,7 %, que la formation de diiodotyrosine devient plus importante que celle de thyroxine. Le rapport iode total à iode thyroxinien s'élève assez rapidement pour atteindre des valeurs voisines de 4 à 6.

En limitant l'ioduration, nous avons pu ainsi obtenir par synthèse les thyroglobulines à forte teneur en iode thyroxinien que nous avions isolées antérieurement par chromatographie.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Variations de quelques constantes biochimiques du sang dans l'avitaminose B 2 totale ou compensée chez le Rat.* Note de M[me] **Andrée Drilhon**, présentée par M. Paul Portier.

Nous avons fixé antérieurement [1] les premiers, les conditions dans lesquelles la carence expérimentale en vitamine B2 chez le Rat amène un état d'hyperglycémie, laquelle peut atteindre le double de la glycémie normale.

Au cours de l'étude d'un certain nombre de constituants biochimiques du milieu intérieur, nous avons pu préciser la sensibilité du test de la glycémie

---

(1) A. Drilhon, *C. R. Soc. Biol.*, **138**, n[os] **11** et **12**, 1944, p. 377.

dans l'avitaminose avec, parallèlement, des variations de la réserve alcaline et du rapport N total/N non protéique.

Ces variations sont constantes et ont pu être vérifiées sur des séries différentes de Rats mis en expérience depuis trois années. Il faut préciser que le poids initial des animaux doit être faible au départ et compris entre 25 et 50 grammes au plus pour obtenir une avitaminose certaine et non une hypovitaminose qui entraîne des modifications frustes variables selon les cas.

Le régime fut celui de *Randoin, Raffy, et Aguirrezabala*. On trouvera ci-dessous résumés nos principaux résultats.

	Poids au départ (g).	Glycémie.	Réserve alcaline à 0° et à 760mm Hg. (cm³).	N total / N non protéique (%).
Rat normal	30	0,80	40 à 42 CO_2 %	48
» positif (régime + 30γ B_2)	25 à 35	0,80	40	45 à 48
» négatif (régime seul)	25 à 35	1,40 à 1,65	28	22 à 25
	40 à 70	1,30	30	34

La réserve alcaline des Rats normaux et des témoins positifs se maintient comprise entre 37 et 39cm³ de CO_2 à 0° et à 760mm de mercure. Celle des témoins négatifs diminue sensiblement au fur et à mesure que la courbe de poids reste stationnaire et que s'installe l'hyperglycémie. Celle-ci chez les animaux les plus carencés descend à 25cm³ de CO_2 à 0° et 760mm Hg.

Il est connu que l'avitaminose B globale déclenche l'acidose chez le Pigeon. Par ailleurs l'acidose expérimentale chronique provoquée d'après les expériences de Lecoq [2], P. Chauchard et H. Mazoué, n'est pas améliorée par l'adjonction de vitamines du groupe B au régime. C'est donc de manière indirecte que la carence provoque cette intoxication de l'organisme.

Il en est de même en ce qui concerne le métabolisme azoté; la carence en vitamines B1, B2 et amide nicotinique provoque des pertes azotées importantes. Les troubles dans ce métabolisme ne peuvent être rattachés qu'indirectement à cet état de carence puisque, expérimentalement, des Rats soumis au jeûne protéique et dont le bilan azoté est établi selon la méthode de Terroine et Folin [3] ne sont pas améliorés par l'adjonction de vitamines du groupe B à leur régime.

Nos Rats soumis au seul régime d'avitaminose B2 ont leur teneur en azote total du plasma sensiblement diminuée avec une teneur en azote non protéique à peu près constante; pour des Rats de poids à peu près égaux entre 28 et 34g le rapport de l'azote total à l'azote non protéique passe de 48 % chez le Rat normal, à 31, puis 28 et même 25 % dans la carence prolongée plus de 50 jours.

---

(2) *Bull. Soc. chim. biol.*, 28, 1946, p. 595-607.

(3) A. Laurens, P. Mandel et O. Thomas, *C. R. Soc. biol.*, nos 17-18, 1944, p. 672.

Par ailleurs, nous avons eu l'occasion de suivre la glycémie et la réserve alcaline de Rats soumis au régime d'avitaminose B2 et recevant 50 γ par jour de ptérines naturelles ou de synthèse dans les conditions qui ont été publiées antérieurement par Busnel et Polonovski.

Ici deux séries d'expériences ont été faites selon que le jeune Rat était normal ou cæcumectomisé, c'est-à-dire privé de sa poche cæcale, laquelle, d'après ces auteurs, était susceptible de permettre une synthèse bactérienne vitaminique.

Dans ces deux cas, nous avons retrouvé, pour les témoins positifs cæcumectomisés, un chiffre de glycémie et de réserve alcaline normal : les témoins négatifs cæcumectomisés supportent mal le régime de carence et n'atteignent jamais des hyperglycémies élevées : $1^g,25$ à $1^g,30$ pour 1000 maximum. Leur réserve alcaline n'est aussi que peu diminuée, elle descend à 35^{cm^3} de CO_2 à 0° et 760 mm Hg.

Un certain nombre de ptérines naturelles (fluorescyanine), ou de synthèse (isoxanthoptérine, lumazine, xanthoptérine, acide folique) ont été expérimentées. Les Rats recevaient 50 γ par jour en injection intrapéritonéale.

La vicariance de ces produits à l'égard des vitamines B 1 et B 2 a été mise en évidence en ce qui concerne la courbe de croissance et la chronaxie par les travaux de Busnel, Chauchard et Polonovski ([4]), ([5]).

Nous apportons ici les chiffres justifiant l'action de ces mêmes produits sur les constituants du milieu intérieur, action variable selon la ptérine étudiée.

La fluorescyanine, donne après 50 jours d'expérience des glycémies encore éloignées de la normale, oscillant entre 1,12 à $1^g,25$ avec une réserve alcaline basse (28 à 30^{cm^3} CO_2).

L'isoxanthoptérine, ne compense pas complètement ni la glycémie ni la réserve acaline (glycémie de 1,12 à $1^g,15$ et réserve alcaline de 30 à 32^{cm^3} de CO_2 à 760^{mm} Hg).

La lumazine, la xanthoptérine, maintiennent chez le Rat normal ou cœcumectomisé une légère hypoglycémie de 0,60 à $0^g,78$ ‰.

Il apparaît que l'action vicariante des ptérines à l'égard des vitamines B_1 et B_2 s'avère certaine pour un certain nombre de facteurs, elles paraissent avoir chacune une action assez différente sur les variations des éléments biochimiques sanguins, action qui mériterait d'être précisée et qui permettrait de mieux sérier leurs propriétés individuelles.

A 16^h l'Académie se forme en Comité secret.

([4]) R. G. Busnel, P. Chauchard, H. Mazoué, M. Polonovski, *C. R. Soc. biol.*, **140**, 1946, p. 50.

([5]) H. Benard, R. G. Busnel, P. Chauchard, H. Mazoué, M. Polonovski, *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 826.

COMITÉ SECRET.

M. le **Président**, au nom de la Commission chargée de dresser une liste de candidats à la place vacante, dans la Section des Académiciens libres, par le décès de M. *Louis Martin*, présente la liste suivante :

En première ligne .... M. **Paul Lévy.**
En seconde ligne, ex æquo *et par ordre alphabétique*............ MM. **Henri Piéron.** **Jacques Tréfouël.**
En troisième ligne.............. M. **Jean-Jacques Trillat.**

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17h15m.

A. Lx.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE

Ouvrages reçus pendant les séances de janvier 1947.

Traité de rééducation, par Gérard de Parrel. Paris, Les ordres de chevalerie, 1946; 1 vol. 24cm,5 (présenté par M. Léon Binet).

Développements modernes de la gravimétrie. Nouvelles méthodes de mesure de la pesanteur. La forme de la Terre et la structure de son écorce, par Pierre Lejay. Paris, Gauthier-Villars, 1947; 1 vol. 25cm.

La reconstruction française. Préface de M. Raoul Dautry, avec le concours des grands techniciens français. Lyon, Association des anciens élèves de l'École centrale lyonnaise, 1946; 1 vol. 31cm.

Service géologique du Congo belge et du Ruanda-Urundi. *Bulletin du Service géologique*, n° 1, 1945. Léopoldville, Services géologiques régionaux; 1 vol. 24cm,5.

Science in a changing World, par L. J. F. Brimble. Cairo, Fouad I University Press, 1946; 1 vol. 23cm,5.

Siboga-Expeditie, XXV *bis*. *Siboglinum Caullery* 1914. *Type nouveau d'Invertébrés, d'affinités à préciser*, par Maurice Caullery. Leiden, E. J. Brill, 1944; 1 vol. 34cm.

Siboga-Expeditie, XXIV² *bis*. *Polychètes sédentaires de l'expédition du Siboga. Ariciidæ, Spionidæ, Chætopteridæ, Chlorhæmidæ, Apheliidæ, Oweniidæ, Sabellariidæ, Sternaspidæ, Amphictenidæ, Ampharetidæ, Terebellidæ*, par Maurice Caullery. Leiden, E. J. Brill, 1944; 1 vol. 34cm.

Académie royale de Belgique. *Bulletin de la Classe des Sciences*, 5e série, tome XXXI, 1945. *L'homme peut-il utiliser comme aliment des feuilles d'arbres? — La variabilité du nombre des stigmates chez* Papaver Rhœas *L*. — *A propos de Belges dans l'histoire de la Botanique*, par Émile De Wildeman. Bruxelles, Palais des Académies, 1946; 3 fasc. 25cm,5.

Institut royal colonial belge. *Bulletin des séances*, XVII, 1941, 1 et 2. *A propos de médicaments antilépreux d'origine végétale. — Les matières premières usuelles du régime végétal, d'après le professeur Em. Perrot*, par Émile De Wildeman. Bruxelles, Marcel Hayez, 1946; 2 fasc. 25cm,5.

Id. — *A propos de médicaments antilépreux d'origine végétale*, XVII-1946, fasc. II. — *Sur des espèces du genre Eucalyptus l'Hérit.* — Fasc. VIII. — *Sur des espèces du genre* Acacia *L.* — Fasc. XI. — *Sur des représentants des genres :* Bauhinia, Cæsalpinia, Cicer, Cynometra, Entada, Erythraphleum *de la famille des Léguminosacées*, par ÉMILE DE WILDEMAN et L. PYNAERT. Bruxelles, Marcel Hayez; 3 fasc. 25cm,5.

Éloge funèbre de M. J. Frateur, par ÉMILE DE WILDEMAN. Extrait du *Bulletin de l'Institut royal colonial belge*, tome XVII, fasc. 2, 1946; 1 fasc. 25cm,5.

Sergei Nikolævitch Winogradsky, par SELMAN A. WAKSMAN. Extrait de *Soil Science*, vol. 62, nº 3, 1946. New Jersey Agricultural Experiment Station, 1 fasc. 25cm.

Académie des sciences de l'U. R. S. S. *L'azote dans la vie des plantes et dans l'agriculture de l'U. R. S. S.*, par DIMITRI N. PRIANICHNIKOV. Moscou, Académie des sciences de l'U. R. S. S., 1945; 1 vol. 26cm,5 (en langue russe).

Id. — *Pafnoutiy Livovitch Tchebichef*, par ALEXIS NICOLAIEVITCH KRYLOW. Moscou, 1944; 1 vol. 19cm (en langue russe).

Id. — CHARLES DARWIN, par S. M. DOBROGAEV. Moscou, 1945; 1 vol. 21cm (en langue russe).

Id. — *Ivan Petrovitch Pavlow*, par EZRAS ASRATOVITCH ASRATIAN. Moscou, 1946; 1 vol. 19cm (en langue russe).

Charles Darwin. Cours inédits, Moscou, 1941; 1 vol. 26cm (en langue russe).

Assemblée plénière de travail. Conférences, articles, interventions sur la physiologie de la digestion, par IVAN J. PAVLOV. Moscou, 1946; 1 vol. 26cm (en langue russe).

Association française pour l'avancement des sciences. 64e session. *Paris, Congrès de la Victoire*, tome I, 1945. 1 vol. 24cm.

Découverte de science (et pensée de philosophie), par RENZO PUCCI. Livorno, Benvenuti et Cavaciocchi, 1946; 1 fasc. 23cm.

Étude expérimentale de l'irrigation du sol des Beni-Amir, par GEORGES BRYSSIN. Rabat, Centre de recherches agronomiques, 1945; 1 vol. 24cm.

Étude préliminaire des sols et des aptitudes agricoles du périmètre irrigable de Triffa, par GEORGES BRYSSIN, GEORGES GRILLOT, LOUIS VIRELIZIER. Rabat, Service de la Recherche agronomique et de l'expérimentation agricole et Services agricoles régionaux d'Oudja, 1946; 1 vol. 24cm.

Théorie et pratique des opérations d'assurance. Précis de technique actuarielle. Tome I. — *Généralités, assurances sur la vie.* Tome II. — *Assurances diverses*, par PIERRE RICHARD. Paris, G. Doin et Cie, 1944; 2 vol. 25cm.

A la recherche d'une discipline économique. Première partie. *L'Économie pure.* Tome I et Annexes, par MAURICE ALLAIS. Paris, Ateliers Indûstria, 1943; 2 vol. polycopiés, 31cm,5.

L'optique électronique. Réunions d'études et de mise au point tenues sous la présidence de LOUIS DE BROGLIE, par CLAUDE MAGNAN, ANDRÉ LALLEMAND, EMMANUEL FAURÉ-FRÉMIET, PAUL CHANSON, ANDRÉ ERTAUD, PIERRE GRIVET, GASTON DUPOUY, L. LÉAUTÉ. Paris, Éditions de la Revue d'optique théorique et instrumentale, 1946; 1 vol. 22cm.

Traité d'océanographie physique. L'eau de mer, par JULES ROUCH, in *Bibliothèque scientifique.* Paris, Fayot, 1946; 1 vol. 23cm.

Generalización de la igualdad de Lagrange y de la desigualdad de Sundman para el caso de mós de tros cuerpos, par GODOFREDO GARCIA in *Publicationes del Instituto de matematica y estadistica*, Vol. I, nº 5. Montevideo, R. O. del Urugay, 1946; 1 fasc. 23cm,5.